ÜBER REAKTIONSPRODUKTE VON KOBALTOXYDEN MIT ANDEREN METALLOXYDEN BEI HOHEN TEMPERATUREN

INAUGURAL-DISSERTATION

VON

J. ARVID HEDVALL

UPPSALA 1915
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

ÜBER REAKTIONSPRODUKTE VON KOBALTOXYDEN MIT ANDEREN METALLOXYDEN BEI HOHEN TEMPERATUREN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

MIT GENEHMIGUNG DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN SEKTION DER WEITBERÜHMTEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT ZU UPPSALA

ZUR ÖFFENTLICHEN BEURTEILUNG VORGELEGT

VON

J. ARVID HEDVALL

LIC. PHIL., VESTG.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

DIE VERTEIDIGUNG WIRD AM 8. MAI 1915 10 UHR VORMITTAGS IM HÖRSAALE DES CHEMISCHEN INSTITUTS STATTFINDEN

UPPSALA & STOCKHOLM

ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

(I DISTRIBUTION)

UPPSALA 1915
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

INHALT.

Seite

Vorwort 1

Kap. I. Veranlassung und Plan der Untersuchung . . . . . 3—11

Vorher veröffentlichte Arbeiten ähnlicher Art . . . . 5— 9

Kap. II. Allgemeines über die Herstellung der zu untersuchenden Produkte . . . . . 12—18

Bezeichnung der Glühprodukte 19

Mikrophotographisches 19

Farbenbezeichnung 19

Messung der spez. Gewichte 19

Kap. III. Einige Eigenschaften des kristallisierten Kobaltoxyduls 21

Kap. IV. **A.** Kobaltoxydul und Oxyde vom Typus $Me^{I}_{2}O$ . . . 25

1. $CoO + Cu_2O$ 25

2. $CoO + Ag_2O$ 27

B. Kobaltoxydul und Oxyde vom Typus $Me^{II}O$ . . . 28

1. $CoO + CuO$ 28

2. $CoO + BeO$ 29

3. $CoO + MgO$ 31

4. $CoO + CaO$, SrO und BaO 44

a) $CoO + CaO$ 45

b) $CoO + SrO$ 46

c) $CoO + BaO$ 47

5. $CoO + ZnO$ 47

6. $CoO + CdO$ 101

7. $CoO + PbO$ 102

8. $CoO + MnO$ 104

9. $CoO + NiO$ 105

C. Kobaltoxydul und Oxyde vom Typus $Me^{III}_{2}O_3$ . . . 110

1. $CoO + Al_2O_3$ 110

Das blaue Aluminat 112

Das grüne Aluminat 121

2. $CoO + Cr_2O_3$ 126

3. $CoO + Fe_2O_3$ 127

4. $CoO + Mn_2O_3$ 129

5. $CoO + Co_2O_3$ 130

6. $CoO + Bi_2O_3$ 131

7. $CoO + La_2O_3$ 132

Seite

Kap. IV. **D.** Kobaltoxydul und Oxyde vom Typus $Me^{IV}O_2$ . . 133
1. $CoO + SiO_2$ 133
2. $CoO + TiO_2$ 136
3. $CoO + ZrO_2$ 138
4. $CoO + SnO_2$ 139
5. $CoO + CeO_2$ 148
6. $CoO + ThO_2$ 148

E. Kobaltoxydul und Oxyde vom Typus $Me^{V}_2O_5$ . . . 149
1. $CoO + V_2O_5$ 149
2. $CoO + Nb_2O_5$ 152
3. $CoO + Ta_2O_5$ 152

F. Kobaltoxydul und Oxyde vom Typus $Me^{VI}O_3$ . . 154
1. $CoO + MoO_3$ 154
2. $CoO + WO_3$ 156
3. $CoO + UO_3$ 157

Kap. V. Über Kobaltite und ihre Darstellung 159
Vorher veröffentlichte Arbeiten . . . . . 159—163
Erhitzungen bei 1000—1100° C. [Mg] . . . . . 163—164
Erhitzungen im elektrischen Lichtbogenofen [Mg, Ca, Sr und Ba] . . . . . 164—166
Zusammenfassung 167

ABKÜRZUNGEN.

ABEGG.	= Handbuch der anorganischen Chemie. [ABEGG. Leipzig.].
Anleit. chem. Anal.	= Anleitung zur chemischen Analyse. [WICKE. Braunschweig. 1857.].
Ann.	= Annalen der Chemie und Pharmacie.
Ann. Chim. Phys.	= Annales de Chimie et de Physique.
Ann. Min.	= Annales des Mines.
Anw. d. Löthrohrs.	= Die Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie. [BERZELIUS. Nürnberg. 1844.].
Ark. f. Kemi u. s. w.	= Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.
Ber.	= Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bull. Soc. chim.	= Bulletin de la Société chimique.
Bull. Soc. franç. minér.	= Bulletin de la Société minéralogique de France.
C.-B.	= Chemisches Centralblatt.
Chem. Min.	= Chemische Mineralogie. [BRAUNS. Leipzig. 1896.].
Chem. News.	= The chemical News.
Chem. Techn.	= Handbuch der chemischen Technologie. [WAGNER. Leipzig. 1871.].
Chem. Ztg.	= Chemiker-Zeitung.
CLASSEN: Analyt. Chem.	= Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. [CLASSEN. Braunschweig. 1901.].
Compt. rend.	= Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.
DAMMERS Handbuch.	= Handbuch der anorganischen Chemie. [DAMMER. Stuttgart.].
Das Radium und die Farben.	= Das Radium und die Farben. [DOELTER. Dresden. 1910.].
Elements de Crist. phys.	= Elements de Cristallographie physique. [SORET. Genève und Paris 1893.].
Farbenfabrikation.	= Handbuch der Farbenfabrikation. [ZERR und RÜBENCAMP. Berlin 1909.].
Feste Lösungen.	= Über feste Lösungen. [BRUNI. Stuttgart. 1901].

Fortschritte d. Min., Krist. u. s. w. = Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie. [Linck. Jena. 1911.].

G.-K. = Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie. [Friedheim, Peters. Heidelberg.].

Grundlinien. = Grundlinien der anorganischen Chemie. Aufl. 2. [Ostwald. Leipzig 1904.].

Instit. = L'Institut; section des sciences mathém., physiques et naturelles.

J. B. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.

J. chem. Soc. = Journal of the chemical Society.

J. pr. Chem. = Journal für praktische Chemie.

K. V. A. Handl. = Kongliga svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar.

Lehrb. d. Metallographie. = Lehrbuch der Metallographie. [Tammann. Leipzig und Hamburg. 1914.].

Lehrb. d. anorg. Chemie. [Michaelis.] = Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. [Michaelis. Braunschweig. 1878.].

Magnet. Comb. = On the magnetic Combinations. [Elliot. Dissertation. Göttingen. 1862.].

Metallographie. = Metallographie in elementarer Darstellung. [Ruer. Hamburg und Leipzig. 1905.].

Metall. = Metallurgie. Zeitschrift für die gesamte Hüttenkunde.

Metall und Erz. = Neue Folge der »Metallurgie».

Molekularphysik. = Molekularphysik. [Lehmann. Leipzig. 1888—89.].

Phys. Chem. Kryst. = Physikalische Chemie der Krystalle. [Arzruni. Braunschweig. 1893.].

Phys. chem. Min. = Physikalisch-chemische Mineralogie. [Doelter. Leipzig. 1905.].

Pogg. Ann. = Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von Poggendorff.

Probierkunst. = Die Probierkunst mit dem Löthrohre. [Plattner. Leipzig. 1853.].

Quant. Anal. durch Elektrolyse. = Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Aufl. 4. [Classen. Berlin. 1897.].

Schw. = Journal für Chemie und Physik, herausgegeben von Schweigger. [1811—1833.].

Sitz. Ber. d. Wiener. Akad. = Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften. [II]: Physik und Chemie. Wien.

Synthetische Edelsteine. = Die synthetischen Edelsteine. [Grossmann und Neuburger. Berlin. 1910.].

Tschermaks Mitt. = Mineralogische und petrographische Mitteilungen, herausgegeben von Tschermak.

Treadwell:

Analyt. Chem. = Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Aufl. 5. [Treadwell. Leipzig und Wien 1911.].

Verhandl. geol. Reichsanst. = Verhandlungen der K. K. geologischen Reichanstalt. Wien.

Z. anal. Chem. = Zeitschrift für analytische Chemie.

Z. angew. Chem. = Zeitschrift für angewandte Chemie.

Z. anorg. Chem. = Zeitschrift für anorganische Chemie.

Z. Elektrochem. = Zeitschrift für Elektrochemie.

Z. Kryst. = Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.

Z. physik. Chem. = Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre.

Öfvers. K. V. A. Förh. = Öfversigt af Kongliga Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523708_0027

Vorwort.

Die Untersuchung, deren Resultate hiermit vorgelegt werden, ist der Hauptsache nach im Institut für allgemeine und analytische Chemie an der Universität zu Uppsala ausgeführt worden.

Ich bitte an dieser Stelle dem Präfekten dieses Instituts, Herrn Professor Dr. O. Widman, meinen ergebensten Dank aussprechen zu dürfen für das grosse Entgegenkommen, womit er vorhandene Hilfsmittel zu meiner Verfügung gestellt hat, und ganz besonders für das mir überlassene grosse Platinmaterial, ohne welches die Untersuchungen in Anbetracht ihrer Art unmöglich hätten ausgeführt werden können.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. D. Strömholm. Für das grosse Interesse und Wohlwollen, das mir stets von ihm zuteil geworden ist, bleibe ich ihm zu grösstem Dank verbunden.

Herzlichen Dank für viele wertvolle Ratschläge erlaube ich mir auch Herrn Professor Dr. The Svedberg auszusprechen.

Notwendige Bedingungen zur Herstellung der meisten in vorliegender Untersuchung erwähnten Substanzen sind hohe Temperaturen und langsame Abkühlung. Diesen Bedingungen zu genügen ist mir dadurch gelungen, dass die Erhitzungen in einem der Öfen der Porzellanfabrik zu Rörstrand vorgenom-

men wurden. Für das liebenswürdige Entgegenkommen, das mir in dieser Beziehung erwiesen worden ist, bitte ich die Herren Disponenten K. und H. Almström meinen tiefgefühlten Dank entgegenzunehmen.

Die mikrophotographischen Arbeiten sind im Universitätsinstitut für Geologie und Mineralogie ausgeführt worden, wofür ich dem Präfekten dieses Instituts, Herrn Professor Dr. A. G. Högbom, meine aufrichtigste Dankbarkeit bezeuge.

Für mancherlei Hilfe und für viele gute Ratschläge bei den letztgenannten Arbeiten ist es mir auch eine liebe Pflicht, meinem Freunde, Herrn Professor Dr. P. D. Quensel herzlichst zu danken.

Schliesslich bitte ich auch Herrn Professor Dr. W. Palmær meinen ehrerbietigen Dank aussprechen zu dürfen für die Arbeiten, die ich im Elektrochemischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule in Stockholm auszuführen Gelegenheit gehabt habe.

Die Mikroskoppräparate sind mit gewohntem Geschick von dem Präparator des geologischen Instituts A. R. Andersson ausgeführt worden.

Herrn Lektor E. A. Meyer sowie Herrn A. Werner, die mich bei den sprachlichen Korrektionen und beim Korrekturlesen unterstützt haben, spreche ich meinen aufrichtigsten Dank aus.

Uppsala, im März 1915.

J. Arvid Hedvall.

KAP. I.

Einleitung und Plan der Arbeit.

Am Ende des 17. und im Anfang des 18. Jahrhunderts wurden von den schwedischen Forschern Rinman, Gahn und Berzelius jene Körper entdeckt, die seitdem wegen ihrer grellen Farben in der Lötrohranalyse eine bedeutende Rolle als Reaktionen auf *Zink*, *Aluminium* und *Magnesium* gespielt haben. Obgleich diese Reaktionsprodukte ihrer Zeit überdies von Bedeutung in der Farbentechnik gewesen sind, indem sie zur Erzeugung feuerfester und gegen Atmosphärilien und sonstige chemisch wirksame Stoffe beständiger Farbstoffe dienten, sind sie doch niemals einer eingehenden chemischen Untersuchung unterzogen worden, und ihr chemischer Charakter ist merkwürdigerweise unbekannt geblieben, vielleicht eben deswegen, weil diese Substanzen, die nach ihrer Entdeckung fast ausschliesslich von technischen Fachleuten bearbeitet wurden, nachdem sie allmählich später ihre Bedeutung als Industrieprodukte verloren hatten, auch aus rein chemischem Gesichtspunkt in Vergessenheit geraten sind.

Das nächste Ziel meiner Arbeit, deren Resultate unten vorgelegt werden sollen, war also, die Art und chemische Konstitution der genannten drei Körper zu bestimmen. Dadurch, dass die Ergebnisse dieser Untersuchung von sehr in-

teressanter und teilweise unerwarteter Art waren, wurde ich veranlasst, die Untersuchungen auch auf andere mit *"Kobaltsolution"* erzeugte Lötrohrreaktionen auszudehnen.[1] Die chemischen Reaktionen, die als Produkte jene farbigen Substanzen liefern, verlaufen, wie ich nachgewiesen habe, immer zwischen den betreffenden Metalloxyden und Kobaltoxydul. Die Reaktionsprodukte selbst waren in den meisten Fällen *chemische Verbindungen,* teils von vorher bekannter Zusammensetzung [z. B. Co_2SiO_4 und $CoTiO_3$], wobei meine Arbeit von hauptsächlich kontrollierender Art gewesen ist, teils auch von solcher, die bisher nicht beschrieben worden ist [z. B. Co_2SnO_4 und $7\,CoO\,.\,5\,Al_2O_3$].

In einigen Fällen habe ich dagegen *Substanzen mit wechselnder Zusammensetzung* erhalten [z. B. bei den *Co O + Zn O-* und *Co O + Mg O-Systemen*], welche also als Mischkristalle oder feste Lösungen aufzufassen sind. Meines Wissens sind solche Mischkristalle zwischen zwei mit einander keine Verbindungen bildenden Oxyden zweier verschiedener Elemente zuvor nur in *einem* Falle [$Ca\,O + Li_2O$] mit Sicherheit nachgewiesen worden, und da überdies eben die Weise, in welcher sich diese Reaktionen vollziehen, manches von Interesse darbietet, habe ich den Plan der Untersuchung noch mehr erweitert, indem ich auch das Vermögen einer *Mischkristallbildung* zwischen Kobaltoxydul und den verschiedensten anderen Metalloxyden untersucht habe.

Es dürften kaum mehr als vier Arbeiten veröffentlicht worden sein, die die Bildung von Mischkristallen der genannten Art behandeln, nämlich: von Shepherd und Rankin über

[1] Eine Zusammenstellung dieser Farbenreaktionen findet man z. B. in Berzelius: Anw. d. Löthrohrs; Plattner: Probierkunst, S. 137 ff.; Wicke: Anleit. chem. Anal.

das System $CaO + MgO$,[1] von Cunningham über $PbO + CuO$,[2] von K. A. Hofmann und Höschele über $Pr_2O_3 + CeO_2$[3] und von Lebeau über das System $CaO + Li_2O$.[4]

Als Untersuchungsmethode ist in den beiden ersten Fällen die thermische Analyse zur Anwendung gekommen.

Die Zusammenstellung von isomorphen Elementen oder Verbindungen, wie z. B. von Arzruni[5], besagt betreffs der Oxydbeispiele niemals, dass isomorphe Mischkristalle von den innerhalb der verschiedenen Reihen erwähnten Oxyden dargestellt worden sind. Vielmehr sind sie als isomorph wegen chemischer Verwandtschaft, Gleichheit der kristallographischen Konstanten, übereinstimmender Zusammensetzung von analogen Verbindungen oder wegen der Erfüllung gewisser Forderungen einiger physikalischen Data bezeichnet worden. Dass dies der Fall ist, wird auch von Bruni[6] genügend hervorgehoben.

Die Ergebnisse der erstgenannten Arbeit, wo die Erhitzungen der Oxydgemische bei Temperaturen von etwa 1700° C. vorgenommen worden sind, werden von den Verfassern folgendermassen beschrieben: "Es fand sich, dass in allen geschmolzenen Gemischen von CaO und MgO die beiden Oxyde nebeneinander auskristallisierten und keine Andeutung von Verbindung zeigten", und weiter [S. 396]: "Es liegt Grund zur Annahme vor, dass das System $MgO — CaO$ eine Reihe mit eutektischem Punkt bildet, und dass keine Verbindungen und kaum feste Lösungen vorhanden sind."

Es scheint aber aus der sehr genauen mikroskopischen

---

[1] Z. anorg. Chem. **68** (1910), S. 395.
[2] » » » **89** (1914), S. 48.
[3] Ber. **47** (1914), S. 240.
[4] Compt. rend. **138** (1904), S. 1602.
[5] Phys. Chem. Kryst., S. 98 ff.
[6] Feste Lösungen, S. 33.

Untersuchung, die Wright[1] an diesem und den übrigen in der Arbeit behandelten Systemen vorgenommen hat, hervorzugehen [S. 411], dass sich auch im vorliegenden Falle [$CaO + MgO$] feste Lösungen bilden, jedoch nur von sehr geringen Konzentrationen. [Wright hat hierbei Variationen des Brechungsindex-Wertes der ausgeschiedenen Kristalle benutzt.]

Die Untersuchung von Cunningham bezieht sich auf das System $CuO + PbO$ in einem Konzentrationsgebiet von 100 bis etwa 70 % PbO. Aus dem Diagramm[2] erhellt, dass sich keine Verbindung gebildet hat. Dagegen äussert sich der Verfasser nicht mit Bestimmtheit betreffs der Frage einer Mischkristallbildung.

Hofmann und Höschele haben sich bei einer Untersuchung über geschmolzenes Magnesiumchlorid als Lösungsmittel und Kristallisator für verschiedene Metalloxyde mit der bekannten Färbung von CeO_2 durch andere anwesende seltene Erden befasst. Sie haben dabei gefunden, dass, wenn ein Gemisch von 5 Tln. Cersulfat und 1 Tl. Praseodymsulfat in Magnesiumchlorid zum Schmelzen erhitzt wird, rotgelbe bis tiefrote Oktaeder und Würfel sich aus der Schmelze abscheiden. Sie halten es für wahrscheinlicher, dass dieses Reaktionsprodukt als Mischkristalle zwischen CeO_2 und PrO_2 und nicht als eine Verbindung von PrO_2 mit Cerdioxyd als saurem Bestandteil aufzufassen ist. Sie haben jedoch keinen anderen Beweis für ihre Ansicht geliefert als den, der in der Schwierigkeit liegt, ihre Analysenwerte unter eine einfache Formel zu bringen.

Über diese Färbungen von CeO_2 im allgemeinen herrscht jedoch die Ansicht,[3] dass hier wirklich CeO_2 als Säure auftritt.

[1] Z. anorg. Chem. **68** (1910), S. 396.
[2] » » » **89** (1914), S. 51.
[3] Abegg. **3: 1**, S. 211.

Wyrouboff und Verneuil[1] haben diese Fragen zu lösen versucht und sind dabei zu folgenden Resultaten gekommen: Es soll sich bei der Arbeit zur Darstellung von reinem Cer leicht ein Oxyd von der Formel $Ce_3O_4 . 3\,CeO$ bilden. Wenn nun andere seltene Erden zugegen sind, so entstehen Verbindungen von der allgemeinen Formel $Ce_3O_4 . 3\,Me^{II}O$, wo Me also = Ce, La und Di oder alle 3 in wechselnden Mengen sein kann. In der von Hofmann und Höschele beschriebenen Substanz sollte also in Übereinstimmung hiermit Me teilweise aus Pr bestehen.

Lebeau endlich hat gefunden, dass Gemische aus $CaCO_3$ und Li_2CO_3 sich im Vakuum und bei starker Erhitzung in anderer Weise verhalten als solche aus $CaCO_3$ und anderen Alkalicarbonaten. Während im letzteren Falle das CaO rein und mit schlechter Begrenzung aus der Schmelze auskristallisiert, bestehen im ersteren Falle die ausgeschiedenen Kristalle aus Mischkristallen von CaO und Li_2O in regelmässigen Oktaedern. Die Zusammensetzung dieser Mischkristalle kann je nach Erhitzungsdauer und Glühtemperatur variiert werden.

Mit Ausnahme dieser vier Untersuchungen, von denen übrigens bei den drei erstgenannten die Entstehung fester Lösungen noch zweifelhaft ist, habe ich in der Litteratur keine Fälle von Mischkristallbildung, die den von mir behandelten analog sind, finden können.

Es liegt aber kein Grund zu der Annahme vor, dass derartige Mischkristalle zwischen zwei Metalloxyden, die mit einander keine nachgewiesenen Verbindungen bilden, selten sein

---

[1] Compt. rend. **124** (1897), S. 1300 und Bull. Soc. chim. [3] **17** (1897), S 679.

sollten. Vielmehr hat es sich ja gezeigt, dass feste Lösungen, sowohl in der Natur als auch künstlich dargestellt, eine ziemlich allgemeine Erscheinung sind, nur dass man im letzteren Falle die Versuchsbedingungen richtig zu wählen verstehen muss. Die pyrochemischen Arbeitsmethoden, die in letzter Zeit eine grosse Vollkommenheit erreicht haben, sind in genannter Hinsicht von grösster Bedeutung gewesen.

Vermutlich gehören hierher wenigstens einige der natürlichen oder künstlich hergestellten Edelsteine, deren Färbung zweifelsohne von der Bildung fester Lösungen herrührt. So z. B. sprechen mehrere Gründe dafür, dass im Rubin das Cr_2O_3 sich mit Al_2O_3 in fester Lösung befindet.[1] Die Möglichkeit der Entstehung isomorpher Mischkristalle zwischen Cr_2O_3 und Al_2O_3 wird ausser der chemischen Ähnlichkeit noch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die kristallographischen Konstanten den beiden Oxyden nahe übereinstimmend sind.[2] — Versuche einer Nachbildung natürlich vorkommender Mineralien sind seit lange[3] von chemischen und mineralogischen Forschern betrieben worden und haben auch manches Licht über hierhergehörende Fragen geworfen. Trotz der sehr umfassenden und energischen Arbeit, die auf diesem Gebiete geleistet worden ist und geleistet wird, herrscht doch grosse Meinungsverschiedenheit zwischen den Forschern, die sich mit hierhergehörenden Fragen beschäftigen. Insbesondere gilt dies betreffs der Edelsteine, deren Färbung Gegenstand äusserst

[1] Doelter: Das Radium und die Farben, S. 38, 72 und 118; Sainte-Claire Deville und Caron, Compt. rend. 46 (1858), S. 764.

[2] G.—K. 3: 1, S. 345 und 2: 2, S. 593; vgl. auch Phys. Chem. Kryst., S. 104.

[3] Ebelmen und Sénarmont, 40er und 50er Jahre d. 18. Jahrh.
Daubrée, 60er, 70er und 80er » » » »
Hautefeuille, 70er und 80er » » » »
Bourgeois, Ende » » »
Moissan, Verneuil, Doelter, Day, Allan, u. m. a. in neuester Zeit.

zahlreicher Untersuchungen gewesen ist, ohne dass man aber zu bestimmten Resultaten gelangt wäre.[1]

Eben deswegen also, weil die von mir untersuchten Reaktionsprodukte zwischen Kobaltoxydul und Zinkoxyd bezw. Magnesiumoxyd sich als Mischkristalle der oben erwähnten Art erwiesen, habe ich in dieser Hinsicht das Verhältnis von CoO zu den übrigen Metalloxyden zu studieren versucht.

Es zeigte sich indessen recht bald, dass sich einer vollständigen Behandlung dieses Themas sehr grosse Schwierigkeiten entgegenstellten. Um genaue Temperaturbestimmungen zu machen und soweit als möglich vollständige Temperaturreihen zu erhalten, wäre es nötig, einige der experimentellen Möglichkeiten eines pyrochemischen Laboratoriums zur Verfügung zu haben. Ohne diese Hilfsmittel gestalten sich Arbeiten dieser Art sehr zeitraubend und sind vor allem manchmal sehr schwer durchzuführen. Wenn es mir also leider aus diesen Gründen unmöglich gewesen ist, vorliegender Abhandlung die Form einer *erschöpfenden* Monographie zu geben, so schien es mir doch jedenfalls angebracht, die erhaltenen Ergebnisse im folgenden zusammenzufassen.

Der Bericht über die experimentellen Arbeiten ist in der Weise abgefasst worden, dass jedes Oxydsystem — CoO und ein zweites Oxyd — mit dazu gehörenden Fragen für sich behandelt worden ist. Die einzelnen Systeme sind nach verschiedenem Typus der Oxyde gruppenweise geordnet, sodass also jede Gruppe einem bestimmten Oxydtypus entspricht. In dieser Weise werden also Oxyde von der Form: $Me^{I}_{2}O$, $Me^{II}O$, $Me^{III}_{2}O_{3}$ u. s. w. für sich behandelt.

---

[1] Vgl. Brauns. Fortschritte d. Min. Krist. u. s. w. I, S. 129 und Doelter: Das Radium und die Farben.

Auch die negativen Resultate, die Fälle also, wo mit den von mir angewandten Methoden weder Mischkristalle noch chemische Verbindungen entstanden, sind aus Gründen, die in jedem einzelnen Falle ersichtlich sind, kurz angeführt worden.

Eine Unvollständigkeit der Untersuchung weist selbstverständlich die Behandlungsweise der Reaktionen zwischen Kobaltoxydul und einigen *sauren* Oxyden, wie z. B. V_2O_5, WO_3, MoO_3 u. m. a. auf. Während des Verlaufs der Arbeit habe ich freilich gefunden, dass diese Systeme viel von Interesse darbieten, und dass manche vorher nicht bekannten Tatsachen sich entdecken liessen, dass aber eine durchgehende pyrochemische Feststellung der hier obwaltenden Erscheinungen ein sehr grosses Arbeitsfeld für sich repräsentieren würde. In den meisten Fällen habe ich mich deshalb damit begnügt, früher erhaltene Resultate zu kontrollieren. Die neuen chemischen Verbindungen, deren Reindarstellung gelungen oder in Aussicht genommen worden ist, sind meistens noch nicht vollständig untersucht worden.

Eine der vorliegenden parallel laufende Untersuchung über das analoge Verhältnis von Nickeloxydul läge wohl nahe, und es lässt sich voraussehen, dass die Sachen hier ziemlich gleichartig liegen werden. Wenigstens habe ich aus Massen von MgO und NiO bei Glühung grüne Produkte erhalten, die als Mischkristalle aufzufassen sein müssen.

Die experimentellen Methoden, deren ich mich bedient habe, sind soweit als möglich zusammen in einer besonderen Abteilung beschrieben worden. Überdies ist am Schlusse der Arbeit eine Zusammenstellung einiger orientierenden Versuche zur Kobaltitdarstellung beigefügt worden.

Den Analysen sind die internationalen Atomgewichte für 1914 zugrunde gelegt worden.

Teilweise sind die von mir erhaltenen Ergebnisse vorher veröffentlicht worden und zwar in: Ber. **45**, S. 2095, Arkiv f. Kemi u. s. w., Bd. **5**, Nr. 6, 13, 16 u. 18, und Z. anorg. Chem. **86**, S. 201 u. S. 296.

KAP. II.

Arbeitsmethoden.

Bei dem Versuche zur Lösung der gestellten Fragen stellte sich zunächst das Problem auf, zur Darstellung einheitlicher und analysierbarer Substanzen zu gelangen. Es ist ohne weiteres klar, dass das in der Lötrohranalyse angewandte Verfahren — Anfeuchten der zu untersuchenden Substanz mit verdünnter Kobaltnitratlösung und nachfolgende Erhitzung auf der Kohle mit der Oxydationsflamme — nicht zu homogenen Produkten führen kann. Es erhellt aber, dass die bei diesem Lötrohrverfahren reagierenden Körper die Oxyde der betreffenden Metalle sein müssen. Es lässt sich also voraussehen, dass dieselben Reaktionsprodukte — sei es chemische Verbindungen, sei es feste Lösungen oder isomorphe Mischkristalle — jedoch mit besserer Ausbeute und ohne fremde Beimengungen, sich dadurch werden herstellen lassen können, dass das Oxydgemisch, welches beim Glühen von Kobaltcarbonat oder -oxalat zurückbleibt,[1] mit dem betreffenden Oxyde gut vermischt und geglüht wird.

Die Erhitzungen sind entweder in einem Porzellanofen bei etwa 1300° C. oder in einem Gebläseofen bei etwa 1100° C. ausgeführt worden. Im Porzellanofen [Reduktionsgase sind in

[1] Braun. Z. anal. Chem. 6 (1867), S. 76 ff.

diesem Ofen ausgeschlossen] dauert die Maximaltemperatur etwa 20 Stunden, und der ganze Prozess — Erhitzung und Abkühlung einbegriffen — eine Woche. Im Gebläseofen werden die Erhitzungszeiten nach Bedarf kürzer oder länger gewählt. Dieser Ofen ist entweder aus Chamotte oder aus einem inwendig mit Asbest gefütterten Nickelblech hergestellt worden. Eine Gasflamme, die mit konstanter Gas- und Druckluftzufuhr gespeist wird, wird horizontal durch ein Loch unten an der Ofenwand eingeblasen. Sie dreht sich spiralförmig aufwärts rings um den Tiegel. In dieser Weise wird eine ziemlich konstante Temperatur erhalten, und reduzierende Gase werden möglichst vermieden.

Als Tiegelmaterial kann nur Platin gebraucht werden. Die übrigen gewöhnlich zur Tiegelfabrikation angewandten Materialien, wie Korund, Spinell, Magnesia, Graphit, Quarz, Porzellan, Asbest u. s. w., reagieren sämtlich mit der Glühsubstanz. Tiegel aus Eisen- oder Nickelblech werden während der Glühung vollständig zerstört. Das Platin leidet gleichfalls unter den dauernden Erhitzungen, besonders im Porzellanofen, indem es sich allmählich in eine grobkristallinische Form umwandelt. Die Tiegel werden dadurch spröde und können schliesslich nicht mehr den Deformierungen bei der Abkühlung und Kontraktion der Glühmasse widerstehen.

Die geglühten Oxydgemische schmelzen mit wenigen Ausnahmen [z. B. $CoO + Bi_2O_3$ und $CoO + PbO$] bei einer solchen Behandlung nicht; sie werden höchstens nur ein wenig gesintert. Daraus erhellt, dass die Reaktionsprodukte durch Umsetzung zwischen nur festen Phasen gebildet werden können. Wie vorauszusehen, verlaufen die Reaktionen dabei doch nicht vollständig, und die kristallographische Ausbildung der erhaltenen Produkte lässt auch viel zu wünschen übrig. — Um diesen Übelstän-

den abzuhelfen, werden daher die zur Glühung vorbereiteten Massen mit einem Flussmittel versetzt. Von den verschiedenen Substanzen, die ich hinsichtlich ihrer Nutzbarkeit als Mineralisatoren geprüft habe, hat sich in den meisten Fällen das Kaliumchlorid als die geeignetste erwiesen. Freilich werden dadurch nur ausnahmsweise *grosse* Kristalle erhalten, und ihre kristallographische Begrenzung fällt in den meisten Systemen nur unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln ziemlich gut aus, aber vor allem: die Reaktionen vollziehen sich — der grösseren Beweglichkeit der Glühsubstanz wegen — bis zu Ende.[1] Das Oxydgemisch wird daher mit der mehrfachen Menge KCl vermischt. Ob bei der Glühung die Masse dabei im Ganzen flüssig wird oder nicht, und wann das Flüssigwerden eintritt, habe ich zumeist mangels eines Doelter'schen Heizmikroskopes[2] und Temperaturmessungsvorrichtungen nicht entscheiden können. Dass eine wahre Auflösung des Oxydgemisches in der Flussmittelschmelze wenigstens in manchen Fällen wirklich eintritt, wird z. B. dadurch ersichtlich, dass schon die bei 1100° C. dargestellten Rinmans-Grün-Kristalle sich oft skelettartig ausscheiden. Übrigens sind die aus der Fluss-schmelze abgeschiedenen Mischkristalle immer kristallographisch besser ausgebildet als die ohne Fluss erhaltenen. Die verschiedenen Massen können sich natürlich in dieser Hinsicht ungleich verhalten. Es sind hauptsächlich einige der Systeme mit schwer schmelzbaren Oxyden [$CoO + ZnO$, $CoO + MgO$ und $CoO + NiO$], die betreffs dieser Frage von Interesse sind, nämlich die Systeme, deren Reaktionsprodukte als Mischkristalle aufzufassen sind.[3]

---

[1] Vgl. das System $CoO + ZnO$.

[2] Vgl. Ruer: Metallographie, S. 225 und Doelter: Phys. chem. Min., S. 123 und 130.

[3] Vgl. unten bei den verschiedenen Systemen.

Qualitativ gestalten sich die erhaltenen Resultate gleich, entweder die Reaktionen zwischen festen oder flüssigen Phasen verlaufen; das geht daraus hervor, dass *dieselben* Reaktionsprodukte entstehen, gleichgültig ob Kaliumchlorid zugegen ist oder nicht, aber wie erwähnt, garantiert die Gegenwart dieses Flussmittels einen vollständigen Reaktionsverlauf, sei es durch Schmelzen der ganzen Masse, sei es durch Strömungen in dem flüssigen Flussmittel allein. Zweifelsohne würden auch die *quantitativen* Ergebnisse dieselben oder fast dieselben sein, wenn die Temperatur genügend hoch wäre, und wenn für eine sehr lange Erhitzung unter dauernder Durchmischung gesorgt werden könnte.

Überdies bietet die Anwendung des Flussmittels noch einen weiteren grossen Vorteil dar. Es verhält sich nämlich so, dass CoO, welches bei gewöhnlichen Temperaturen ohne Sauerstoffaufnahme bis etwa 200° C. beständig ist, in einem zweiten Gebiet — oberhalb etwa 900° C. — beständig wird. Zwischen diesen beiden Temperaturen nimmt CoO Sauerstoff auf und bildet Co_3O_4. Während der Abkühlung der bis auf 11—1300° C. erhitzten Massen [die das Co nur als CoO enthalten] tritt also, wenn für Luftabschluss nicht gesorgt wird, die Oxydation von CoO zu Co_3O_4 ein. Die Glühprodukte, die im Gebläseofen dargestellt worden sind, lassen sich selbstverständlich leicht z. B. in einer Kohlensäureatmosphäre abkühlen; so aber nicht die im Porzellanofen hergestellten. Besonders im letzteren Falle bildet also die überliegende Fluss-schicht eine gegen die Luft gut schützende Decke, welche, wie es sich auch gezeigt hat, die Oxydation praktisch vollständig verhindert.

Die Massen werden nach der Glühung mit Wasser [oder mit Wasser und Alkohol, wie bei dem System $CoO + MgO$] ausgelaugt, um von dem Flussmittel befreit zu werden.

Um den Rückstand auf Homogenität zu prüfen, und um den Kristallcharakter, die Farbe u. s. w. bestimmen zu können, werden Mikroskoppräparate angefertigt und bei einer passenden Vergrösserung untersucht. Wenn die Substanz dabei einheitlich erscheint und also aus einer chemischen Verbindung oder einem Mischkristall mit bestimmter Konzentration besteht, kann sie direkt weiter für die Analyse oder sonstige Bestimmungen verwendet werden. Wenn die mikroskopische Untersuchung dagegen zeigt, dass das Glühprodukt noch heterogen ist, so muss nachgesehen werden, ob z. B. vielleicht die Erhitzung zu kurz gewesen, oder ob die Reaktion aus anderen Ursachen nicht vollständig verlaufen ist. Sind nach einer derartigen Behandlung die Verunreinigungen [gewöhnlich eines der beiden Oxyde] noch da, so müssen sie, wenn möglich, entfernt werden. Dies lässt sich nur ausnahmsweise mit chemischen Agentien [wie bei den Systemen $CoO + Al_2O_3$ und $CoO + SnO_2$] bewerkstelligen. In dieser Hinsicht versagen in den vorliegenden Fällen auch die physikalischen Hilfsmittel, wie z. B. eine Trennung nach den spezifischen Gewichten, weil diese zu hoch liegen.

Wenn also nach diesen Methoden ein homogenes Glühprodukt sich nicht darstellen lässt, so bleibt jedenfalls die Möglichkeit übrig, die Ausgangsproportionen des Oxydgemisches so zu wählen, dass eine *möglichst einheitliche* Substanz nach vollständigem Reaktionsverlauf erhalten wird. Diese Proportionen müssen versuchsweise sukzessiv nach beiden Seiten hin [den reinen Oxyden] variiert werden. Im Falle der Entstehung eines Mischkristalls wird besser so verfahren, dass die Proportionen geändert werden, bis ein *heterogenes* Produkt erhalten wird; nach der einen Seite also von dem Mischkristall + dem einen Oxyd und, nach der anderen, von dem Mischkristall + dem anderen Oxyd. In dieser Weise können also

approximativ die Zusammensetzung der Verbindung oder die Grenzen des Mischbarkeitsgebiets bestimmt werden. Sehr genaue Werte dieser Data können auch in manchen Fällen, wo also vollkommen einheitliche Substanzen nicht herstellbar sind, durch Anwendung der Methode von Rosival[1] erhalten werden.

Sowohl die approximative wie noch mehr die genaue Bestimmungsmethode verliert aber manchmal dadurch an Zuverlässigkeit, dass die Farbenverschiedenheit zwischen einem B-reichen AB-Mischkristall und reinem B, oder zwischen einem A-reichen und reinem A, bei der notwendigen starken Vergrösserung oft nicht gut zu beobachten ist. Dies ist z. B. der Fall bei den Systemen $CoO + MgO$ und $CoO + NiO$. In den vorliegenden Fällen liegen jedoch diese Gebiete der Unsicherheit ziemlich weit nach den Seiten der reinen Oxyde hin verschoben.[2] In letzter Linie würde vielleicht auch hier die Unbestimmtheit wegfallen, wenn die Brechungsindizes der Kriställchen mit grosser Genauigkeit bestimmt werden könnten. Bei den in dieser Untersuchung in Frage kommenden Substanzen würde diese Methode aber — wenn sie überhaupt möglich wäre — erstens einen ganz speziell konstruierten Refraktometer, der mir nicht zur Verfügung gestanden hat, erheischen, und zweitens eine hoch entwickelte Geschicklichkeit und Übung betreffs solcher Messungen. Die mikroskopische Untersuchung ist, der öfters sehr winzigen Kristalle wegen, mehrmals mit sehr starken Vergrösserungen [1000—2500] ausgeführt worden. Bei den Bestimmungen der optischen und kristallographischen Eigenschaften der Substanzen habe ich jedoch versucht, die Kristalle möglichst gross und wohlausgebildet zu erhalten. Mit Kaliumchlorid als Flussmittel werden,

1 Vgl. das System $CoO + ZnO$, S. 64 ff.

2 Vgl. unten bei den betreffenden Systemen.

wie erwähnt, insbesondere *diese* Vorteile meistens nicht erzielt, und zu *kristallographischen* Bestimmungen sind die dabei erhaltenen Reaktionsprodukte nur ausnahmsweise geeignet. Mit Rücksicht hierauf habe ich andere Stoffe als Flussmittel geprüft. So erweist sich z. B. geschmolzene Borsäure als sehr geeignet, um das Kobaltaluminat [$CoO . Al_2O_3$] in grösseren Kristallen darzustellen.[1] Dieselben Erfolge liefert bei den CoO—MgO-Mischkristallen die von K. A. Hofmann und Höschele[2] angegebene Methode: Schmelzen von wasserfreiem $MgCl_2$ mit — in diesem Falle also — CoO.

Um also zu einer Übersicht über das ganze Diagramm [d. h. zwischen 0 und 100 % des einen Oxyds] zu gelangen, d. h. um zu entscheiden, welche Verbindung oder Verbindungen auftreten können, oder welche verschiedenen Mischkristallkonzentrationen darstellbar sind, habe ich in allen völlig untersuchten Systemen vollständige Proportionsreihen der Ausgangsmassen hergestellt und die Glühprodukte nach der oben S. 16 erwähnten Methode behandelt. Dies gilt hauptsächlich von den bei etwa 1300° C. erhitzten Massen, aber auch von den bei etwa 1100° C. geglühten sind derartige Reihen in grosser Anzahl untersucht worden. Bei der Beschreibung der Reaktionsprodukte und der Analysen sind diese Reihen mit gewissen Buchstaben und Ziffern bezeichnet worden, je nach Erhitzungsgrad und Zusammensetzung der Ausgangsmasse, und zwar so, dass die R-Reihen der Temperatur etwa 1300° C. und die B-Reihen etwa 1100° C. entsprechen sollen. Je nachdem die Ziffern vor oder hinter den Buchstaben stehen, beziehen sie sich entweder auf die Molanzahl von CoO auf 1 Mol des anderen Oxyds [z. B. MgO oder ZnO], oder auf die Molanzahl von z. B. MgO auf ein Mol CoO.

[1] Ebelmen. J. pr. Chem. **43** (1848), S. 484.
[2] Ber. **47** (1914), S. 238.

Beispiel: R 3 = 1 CoO + 3 MgO bei etwa 1300° C.
B 3 = 1 CoO + 3 MgO „ „ 1100° C.
3 R = 3 CoO + 1 MgO „ „ 1300° C.
3 B = 3 CoO + 1 MgO „ „ 1100° C.
R 1 = 1 CoO + 1 MgO „ „ 1300° C.
B 1 = 1 CoO + 1 MgO „ „ 1100° C.

Bei den ersten aufgenommenen Mikrophotographien galt es, die roten CoO-Kristalle in einer grünen Masse von Rinmans Grün aufzunehmen. Das liess sich natürlich nicht mit gewöhnlichen Platten ausführen, und ich wurde dadurch veranlasst, die panchromatischen Platten von "Wratten & Wainwright" zu verwenden. Sie gestatten durch ihre grosse Farbenempfindlichkeit in allen Teilen des Spektrums den Gebrauch von verschieden gefärbten Lichtfiltern, wovon mehrere Reihen von derselben Firma in den Handel gebracht worden sind. Diese Platten habe ich übrigens bei meinen Arbeiten durchgehends angewandt, und sie haben bei Einhalten der für sie vorgeschriebenen Vorsichtsmassregeln sehr gute Erfolge geliefert.

Die Farben der verschiedenen reinen Substanzen sind nach Baumanns "Neuer Farbentonkarte System Prase"[1] angegeben.

Die spezifischen Gewichte sind in Benzol bei Zimmertemperatur [17—18° C.] bestimmt worden, wobei ich ein kleines Pyknometer von der nebenstehenden Konstruktion angewandt habe.

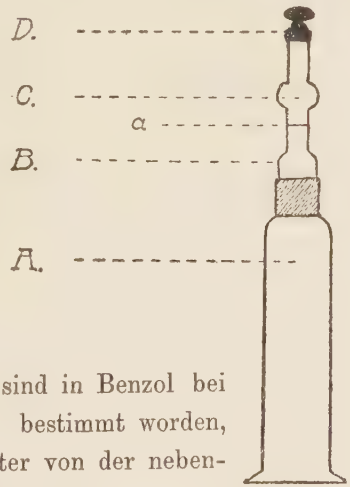


Fig. 1.

[1] Verlag v. P. Baumann, Aue i. Sa. 1912.

Die abgewogene Substanz wird in ein Glasgefäss A gebracht und mit Benzol übergossen. Die Luft wird dann im Vakuum abgesaugt. Danach folgt wie gewöhnlich die Bestimmung bei 17—18° C. Das Gefäss A kann mit einem eingeschliffenen Pfropfen B verschlossen werden. Dieser hat einen kleinen Ballon C und einen Index a und kann mittelst des Pfropfens D verschlossen werden.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen der Arbeitsmethoden gehe ich zu der Beschreibung der von mir untersuchten Oxydsysteme über. Wenigstens im Falle einer Mischkristallreihe sind einige in diesem Zusammenhang interessanten Eigenschaften der reinen Oxyde beigefügt worden. Sind hingegen die Reaktionsprodukte als chemische Verbindungen aufzufassen, so habe ich manchmal etwaige analoge Verbindungen anderer Elemente oder sonst, was zur Vergleichung und Erläuterung dienen kann, angeführt.

KAP. III.

Verschiedenes über die Eigenschaften des Kobaltoxyduls.

Wie schon erwähnt [S. 15], repräsentiert das Kobaltoxydul in zwei, durch mehrere hundert Grad getrennten, Gebieten die beständige Oxydationsstufe des Kobalts. Schon Russel[1] hatte die Beobachtung gemacht, dass man reines CoO bei starkem Glühen von Co_3O_4 in einer CO_2-Atmosphäre und Abkühlen unter Luftabschluss erhalten konnte. Auch aus der Braun'schen Abhandlung: "Über die Metamorphose des basischen Kobaltcarbonates u. s. w."[2] geht deutlich hervor, dass die beiden Temperaturgebiete des Kobaltoxyduls schon damals bekannt waren. Weitere Beiträge betreffs dieser Fragen wurden später von Zimmermann,[3] Moissan, Richards und Baxter u. m. a. geliefert. Moissan hat die genannten Temperaturen näher präzisiert.[4] Nach ihm liegen die Verhältnisse so, dass CoO zuerst bis etwa 200° C. beständig ist, danach wird Co_3O_4 unter Sauerstoffaufnahme bis etwa 900° C.

[1] J. chem. Soc. [2] **1** (1863), S. 51 u. J. B. **1863**, S. 265 (Ref.)
[2] Z. anal. Chem. **6** (1867), S. 76 ff.
[3] Ann. **232** (1886), S. 334 ff.
[4] Ann. Chim. Phys. [5] **21** (1880), S. 199.

gebildet, und dann wieder CoO durch Zerfall von Co_3O_4 in $CoO + O_2$ bis etwa 1750° C., wo CoO unter weiterer Sauerstoffabgabe zerfällt.[1] Betreffs der noch eingehenderen Untersuchung von Burgstaller verweise ich auf Kap. IV [System $CoO + Co_2O_3$].

Durch mässige Erhitzung von $Co(OH)_2$, $CoCO_3$ und manchen anderen Kobaltverbindungen dargestellt, ist CoO ein graues bis braunes, amorphes Pulver, das sich ziemlich leicht in Säuren löst.[2] In der Weise hergestellt, wie es in vorliegender Untersuchung der Fall ist, wird CoO immer kristallisiert erhalten. Über diese Modifikation findet sich in der Litteratur zuvor folgendes mitgeteilt: Ebelmen erwähnt, dass sie in derselben Weise wie kristallisiertes NiO dargestellt werden kann,[3] und hält sie für regulär, weil CoO mit Al_2O_3 spinellartige Kristalle bilden kann.[4] Die CoO-Kristalle sind jedoch zuerst von Moissan[5] im elektrischen Ofen isoliert, aber nur als rötliche Kristalle beschrieben worden. Über seinen Kristallcharakter haben gleichzeitig Lachaud und Lepierre[6] etwas näher berichtet. Nach ihnen entstehen bei Erhitzung zwei verschiedener Kobaltsulfate zwei verschiedene Ausbildungsformen von kristallisiertem CoO — eine "*oktaedrische*" und eine "*prismatische*", also eine reguläre und eine vermutlich hexagonale.[7]

---

[1] J. chem. Soc. **65** (1894), S. 314. Read hat bei dieser Temperatur eine schon eingetretene Zersetzung verschiedener Metalloxyde untersucht. Es ist also nicht bekannt, bei welcher Temperatur diese *zuerst* einsetzt.

[2] G.-K. **5**: **1**, S. 205 u. Ann. **232** (1886), S. 340.

[3] J. pr. Chem. **55** (1852), S. 345.

[4] „ „ „ **43** (1848), S. 484.

[5] Ann. Chim. Phys. [7] **4** (1895), S. 136.

[6] Compt rend. **115** (1892), S. 115.

[7] Betreffs der verschiedenen Bezeichnungen der kristallographischen Systeme vgl. Soret: Elements de Crist. phys., S. 19 ff.

Besonders in zwei der von mir[1] untersuchten Oxydsysteme [$CoO + ZnO$ und $CoO + Bi_2O_3$] wurde das CoO in sehr wohlausgebildeter und leicht bestimmbarer Form erhalten. Die grossen hexagonalen Rinmans-Grün-Tafeln enthalten nämlich oft Einschlüsse von CoO-Kristallen, die entweder direkt an die grünen Mischkristalle grenzen oder in einer kristallinischen, roten CoO-Masse eingebettet sind [vgl. Figg. 2, 3 u. 4].

Die beobachteten Ausbildungsformen sind *Würfeloktaeder* und + -und — -*Tetraeder*. — Die Mikroskoppräparate von dem System $CoO + Bi_2O_3$ zeigen ebenfalls das CoO als wohlausgebildete Kristalle und zwar als *Rhombendodekaeder* und Tetraeder. Übrigens wird das CoO immer kristallisiert erhalten durch starkes Glühen von CoO [oder von in solches bei Erhitzung übergehenden Kobaltsalzen], das mit seiner mehrfachen Menge von KCl als Flussmittel versetzt worden ist. In *einem* Falle habe ich unter scheinbar ganz ähnlichen Bedingungen das CoO als langgestreckte, parallel auslöschende Prismen erhalten [Fig. 5], eine Form, die möglicherweise mit derjenigen von Lachaud und Lepierre erwähnten übereinstimmt. Vielleicht repräsentiert sie die metastabile hexagonale Phase, die man kristallisiertem CoO zuschreiben muss, wenn das *Rinmansche Grün* als isodimorphe Mischkristalle von CoO und ZnO [hexagonal] aufgefasst wird. Die Farbe der *regulären* Kristalle ist lebhaft rot mit einem schwachen Stich ins Braune; die "*prismatischen*" zeigen dagegen einen graugelben oder braunen Farbenton.

Das *spezifische Gewicht* ist zuvor nicht bestimmt worden.[2]

[1] Hedvall. Arkiv f. Kemi u. s. w., Bd. **5**, Nr. 6 (1913), S. 5. u. Z. anorg. Chem. **86** (1914), S. 205.

[2] Der in Gmelin-Krauts Handbuch **5: 1**, S. 205 angeführte Wert 6,7, der von der Lachaud-Lepierre'schen Untersuchung herrührt [Compt. rend. **115** (1892), S. 115] bezieht sich aber nicht auf CoO, sondern auf "prismatisches" NiO.

Es beträgt für die reguläre Ausbildungsform 6,38, unabhängig von den hier in Frage kommenden Darstellungstemperaturen [ca. 1100° C. und 1300° C.]. Die prismatischen Kristalle habe ich in so kleiner Menge erhalten, dass eine Bestimmung des spez. Gewichts nicht möglich gewesen ist.

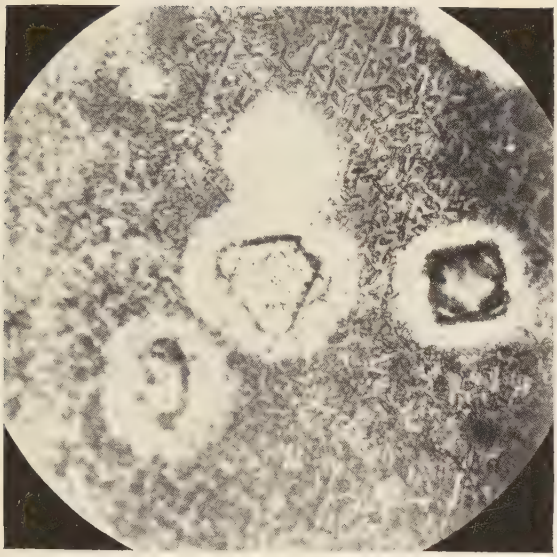


Fig. 2.

Einschlüsse von CoO-Kristallen in Rinmans-Grün [Würfeloktaeder und Tetraeder]. Die umgebenden weissen Partien bestehen aus kristallinischem CoO.

Vergrösserung, ca. 200. Rotfilter.

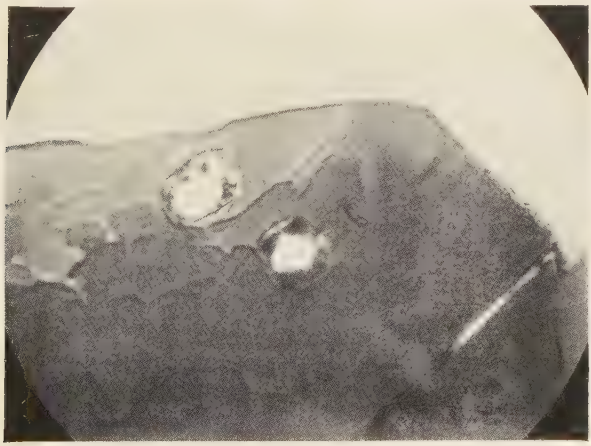


Fig. 3.

Würfeloktaeder aus CoO in Rinmans-Grün.

Vergrösserung, ca. 200. Rotfilter.

Fig. 4.

Oktaeder und Tetraeder aus CoO in Rinmans-Grün.
Vergrösserung, ca. 100. Rotfilter.

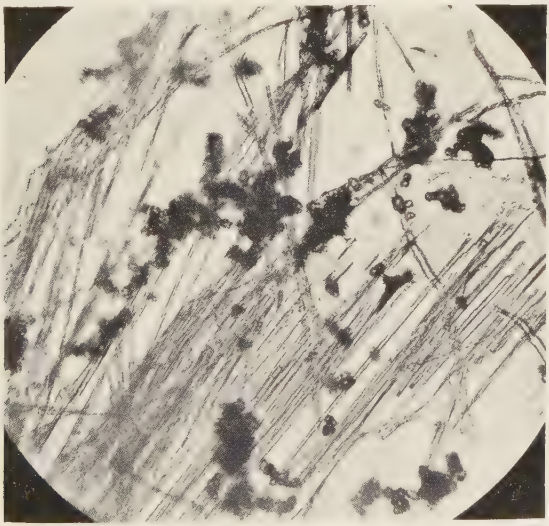


Fig. 5.

Parallel auslöschende Nadeln aus [»prismatischem», hex?] CoO.
Vergrösserung, ca. 100. Grünfilter.

KAP. IV.

Die verschiedenen Oxydsysteme.

A. Kobaltoxydul und Oxyde vom Typus $Me^{I}_{2}O$.

Von den Oxyden dieses Typus sind von mir nur zwei: Cu_2O und Ag_2O behandelt worden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen nicht viel Neues, sind aber von einem gewissen Interesse, wegen zweier auf diesem Gebiete vorher veröffentlichten Arbeiten. Die betreffenden beiden Systeme sollen daher nur ganz kurz erwähnt werden. Salzbildung in gewöhnlichem Sinne ist also hier ausgeschlossen.

---

1. $CoO + Cu_2O$.

Das Kupferoxydul kristallisiert regulär in bräunlich orangeroten Oktaedern und Würfeln [selten Dodekaedern].[1]

Da die Untersuchungen von Foote und Smith[2] und von Wöhler und Foss[3] gezeigt haben, dass CuO, in Luft erhitzt, oberhalb 1025° C. nicht beständig ist, sondern in Cu_2O und O_2 zerfällt, so wurde das Reaktionsgemisch von gefälltem

[1] G.-K. **5**: **1**, S. 729.
[2] C.-B. **1908**: **2**, S. 1496.
[3] Z. Elektrochem. **12** (1906), S. 783.

Cu_2O und CoO[1] im Gebläseofen während 2 Stunden bei etwa 1100° C. geglüht und dann in einer CO_2-Atmosphäre abgekühlt. Die Schliffe zeigten im Mikroskop bei einer Vergrösserung von etwa 1000 die genannten orangeroten oder sogar feuerroten, ziemlich grossen Cu_2O-Oktaeder, nebst den kleinen, schlecht ausgebildeten CoO-Kristallen. Es ist natürlich bei starker Vergrösserung nicht leicht, zwischen zwei so gleichfarbigen Substanzen, die überdies demselben Kristallsystem angehören und einen ähnlichen Habitus besitzen, zu unterscheiden. Mit Hilfe eines Zeiss'schen Apochromats ist es mir aber gelungen, auch bei kleinen CoO-Mengen in der Ausgangsmasse mit grosser Wahrscheinlichkeit freie CoO-Kristalle in den Schliffen nachzuweisen. Als eine weitere Stütze meiner Annahme, dass bei den in Frage kommenden Temperaturen [etwa 1100° C.] keine Mischkristalle oder Verbindungen zwischen CoO und Cu_2O entstehen, sei ausserdem noch angeführt, dass die Cu_2O-Kristalle aus Schmelzen, die nur Cu_2O enthielten, genau das gleiche Aussehen [Farbe und Form] besitzen wie die aus CoO-haltigen Glühmassen ausgeschiedenen.

Ich habe mich mit dem System $CoO + Cu_2O$ hauptsächlich deswegen befasst, weil ich es — im Hinblick auf die Ergebnisse der ebengenannten Untersuchung von Wöhler und Foss über das System $CuO + Cu_2O$ — nicht für unmöglich hielt, dass auch im hier vorliegenden Falle gleichartige Verhältnisse obwalteten. W. und F. fanden nämlich[2] durch Messung der Zersetzungsdrucke bei verschiedenen Temperaturen, dass feste Lösungen zwischen CuO und Cu_2O sehr leicht entstehen können, sogar wenn noch keine Verflüssigung eingetreten ist. Sie haben so beobachtet, dass mit langsam wachsender Zersetzung von CuO der Cu_2O-Gehalt der festen Lösung vermehrt wird, und dass sich das Gleichgewicht sehr gut von beiden Seiten her einstellt.

[1] Ein Flussmittel wurde nicht zugesetzt, weil das Cu_2O selbst ziemlich leicht schmelzbar ist.

[2] Z. Elektrochem. **12** (1906), S. 783.

Aus meinen Versuchen erhellt aber, dass bei den angewandten Temperaturen im System $CoO + Cu_2O$ derartige Reaktionen nicht eintreten.

* * *

2. $CoO + Ag_2O$.

Das Silberoxyd stellt ein schwarzes, amorphes Pulver dar, das nur aus einer Ammoniaklösung in violetten Kristallen erhalten worden ist.[1]

Da das Ag_2O schon bei 250° C. unter lebhafter Sauerstoffabgabe zerfällt, war es von vornherein nicht sehr aussichtsvoll, Reaktionsprodukte aus den vorliegenden beiden Oxyden zu erhalten. Das Reaktionsgemisch aus $CoO + Ag_2O + KF$, das unter Sauerstoffeinleitung in den Tiegel erhitzt wurde, zeigte in voller Übereinstimmung hiermit keine neugebildeten Substanzen. Das CoO kristallisierte, und das Ag_2O hatte sich in Sauerstoff und Silbermetall zersetzt.

In Dammers Handbuch[2] wird eine Verbindung $Ag_4O . Co_2O_3$, die von H. Rose[3] dargestellt worden sei, aufgeführt. Es ist natürlich nach Obigem a priori nicht ausgeschlossen, dass eine solche Verbindung wirklich existiere, weil die Bedingungen, unter welchen die genannte Substanz erhalten worden sein soll, ganz andere sind als die in meiner Untersuchung vorhandenen. Prüft man aber die Arbeit von Rose näher, so liegen mehrere Anlässe vor zu bezweifeln, dass er ein einheitliches Produkt unter seinen Händen gehabt hat. Der frisch dargestellte Körper erzeugt so *vor* dem Trocknen kein Chlor mit HCl; *nach* dem Trocknen wird aber beim HCl-Zusatz ein deutlicher Chlorgeruch wahrgenommen. Ist das Trocknen in der Hitze geschehen, so beruht dies vermutlich auf der Bildung von Co_3O_4. Die nicht allzu gut übereinstimmenden Analysen verlieren noch weiter an Zuverlässigkeit dadurch, dass keine Sauerstoffbestimmungen ausgeführt worden sind.

[1] Abegg. **2: 1**, S. 703.

[2] **III**, S. 485.

[3] Pogg. Ann. **101** (1857), S. 497.

Nach G. N. Lewis' Arbeiten[1] ist ausserdem überhaupt die Existenz von Ag_4O — wenigstens in der Wärme — nicht sehr wahrscheinlich, und nachdem Baur[2] gegen die Rose'sche Untersuchung noch einige Einwendungen erhoben hat, bleibt von der Wahrscheinlichkeit der Formel $Ag_4O \cdot Co_2O_3$ nicht viel übrig. Wenn wiederum die Formel als $Ag_2O \cdot CoO$ zu schreiben wäre, bleibt dabei noch die Schwierigkeit übrig, den Gehalt an Peroxydsauerstoff zu erklären.

* * *

B. Kobaltoxydul und Oxyde vom Typus $Me^{II}O$.

Es werden in dieser Abteilung die Oxyde einer Anzahl in ihrem zweiwertigen Sättigungsstadium befindlicher Elemente [*Cu*, *Be*, *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Zn*, *Cd*, *Pb*, *Mn* und *Ni*] behandelt werden. Die Oxyde, die der zweiwertigen Sättigungsstufe der Elemente *Cu*, *Pb*, *Mn* und *Ni* entsprechen, sind also hier nebst den anderen angeführt worden, weil diese Oxyde in dem S. 9 u. 10 erwähnten Sinne demselben Typus angehören.

1. CoO + CuO.

Das Kupferoxyd scheint sowohl als natürlich vorkommende Mineralien wie auch als künstlich dargestellt in mehreren verschiedenen Kristallformen und -systemen kristallisieren zu können.[3] Im letzteren Falle erscheinen sie entweder als reguläre, metallglänzende Tetraeder[4] oder als schwarze Tafeln und Prismen.

Da die Kristalle vollkommen undurchsichtig sind, sind die kristallographischen Bestimmungen nicht leicht auszuführen.

[1] Z. physik. Chem. **55** (1906), S. 449.
[2] Abegg. **2: 1**, S. 702.
[3] G.-K. **5: 1**, S. 738—739.
[4] Becquerel. Ann. Chim. Phys. **51** (1832), S. 122.

Es scheint aber, dass die bei meinen Versuchen erhaltene Ausbildungsform mit der erstgenannten — regulären — übereinstimmt. — Nach den Untersuchungen von Bradford[1] und Foote und Smith[2] zerfällt das Kupferoxyd bei 1050° C. bzw. 1025° C. in Kupferoxydul und Sauerstoff.

Die Erhitzung des Oxydgemisches [kein Flussmittel wurde zugesetzt, weil dieses mit der Masse reagiert] wurde daher nicht oberhalb 1000° C. vorgenommen, und während des ganzen Versuches wurde ein Sauerstoffstrom in den Tiegel eingeleitet. Die Mischung war geschmolzen, und nach der Erstarrung und Abkühlung schieden sich die gewöhnlichen roten CoO-Kristalle in der schwarzen CuO-Masse ab, ohne dass eine Veränderung derselben nachzuweisen war. Ich habe überdies gezeigt, dass auch keine festen Lösungen von selbst sehr kleinen Konzentrationen im vorliegenden Systeme und bei den angewandten Temperaturen entstehen, und zwar dadurch, dass Lösungen von den Sulfaten von *Co* und *Cu* mit grossem Überschuss an $CoSO_4$ bezw. $CuSO_4$ zusammen mit KOH gefällt wurden, wonach die Fällung gewaschen, getrocknet und unter denselben Bedingungen wie vorher geglüht wurde. Die Massen zeigten neben einem grossen Überschuss an CoO die CuO-Kristalle, bezw. neben einem grossen Überschuss an schwarzen CuO-Kristallen das rote CoO.

* * *

2. CoO + BeO.

Das Berylliumoxyd kann leicht und nach verschiedenen Methoden in farblosen, hexagonalen Kristallen erhalten werden.[3]

---

[1] C.-B. **1902: 2**, S. 1348.

[2] C.-B. **1908: 2**, S. 1496.

[3] G.-K. **2: 2**, S. 525 und Mallard. Bull. Soc. franç. minér. **1888**, S. 305.

Ich habe mich mit diesem Oxydsystem deswegen befasst, weil in einigen älteren Handbüchern behauptet wird, dass das BeO eine Lötrohrreaktion mit Kobaltsolution von nahezu demselben Aussehen wie Al_2O_3 gäbe. So nimmt z. B. nach Plattner[1] die Beryllerde nach dem Anfeuchten mit Kobaltnitratlösung und Blasen auf der Kohle im Oxydationsfeuer "*eine hellblaulichgraue Farbe an*", und nach Wicke:[2] "*Beryllerde und die meisten ihrer Salze, wenn sie auf der Kohle vor dem Löthrohr geglüht, dann mit Kobaltlösung befeuchtet und wieder geglüht werden, liefern eine graublaue Masse, bei vorwaltender Thonerde blau.*" Nach Berzelius[3] soll BeO aber keine besondere Lötrohrreaktion geben, sondern nur "*eine dunkelgraue oder schwarze Masse*".

Um zu entscheiden, ob wirklich gefärbte Reaktionsprodukte gebildet werden, habe ich wie gewöhnlich ein Gemisch der beiden Oxyde zu etwa gleichen Teilen hergestellt und zusammen mit KCl geglüht. Weder in den mikroskopischen Schliffen dieser Masse, noch in denen der beiden aus wenig CoO und viel BeO oder viel CoO und wenig BeO hergestellten, geglühten Mischungen konnten aber andere Substanzen als hexagonale, farblose BeO- und reguläre, rote CoO-Kristalle nachgewiesen werden. Die Erhitzungen sind sowohl bei 1100° C. wie bei etwa 1300° C. vorgenommen worden, und die beiden Oxyde und *nur* diese waren immer in den geglühten grauen bis schwarzen Massen zugegen. Eine Blaufärbung war niemals zu finden. Es erhellt also hieraus, dass, wenn reine Materialien angewendet werden, keine Reaktionen zwischen CoO und BeO eintreten.

[1] Probierkunst, S. 140—141.
[2] Anleit. chem. Anal., S. 60.
[3] Anw. d. Löthrohrs, S. 70.

Die Entstehung der in älteren Litteraturangaben beschriebenen hellblauen Substanz ist leicht zu erklären: Das wichtigste Rohmaterial zur Berylliumdarstellung bildet noch das Mineral Beryll [$3\,BeO\,.\,Al_2O_3\,.\,6\,SiO_2$], und es ist leicht ersichtlich, dass es bei den mangelhaften analytischen Methoden der älteren Zeit eine sehr schwierige Aufgabe sein musste, das BeO vollkommen frei von Al_2O_3 darzustellen.[1] Wenn aber auch nur minimale Mengen dieses Stoffes anwesend sind, tritt eine Blaufärbung ein, wegen der Bildung von Kobaltaluminat [$CoO\,.\,Al_2O_3$].[2]

* * *

3. $CoO + MgO$.[3]

Das Magnesiumoxyd kristallisiert regulär,[4] und den verschiedenen Litteraturangaben[5] nach zu schliessen, scheint der Würfeloktaeder die gewöhnlichste Ausbildungsform zu sein.[6] Das kristallisierte MgO wird von Säuren schwerer angegriffen als das amorphe und vom Wasser auch nicht so leicht in Hydroxyd übergeführt.

---

[1] Abegg. **2: 2**, S. 11.

[2] Vgl. System $Co\,O + Al_2\,O_3$.

[3] Hedvall. Ark. f. Kemi u. s. w., Bd. **5** (1914), Nr. 13 und Z. anorg. Chem. **86** (1914), S. 296.

[4] Dumas hat aus einer $MgCl_2$-Schmelze kristallisiertes MgO in sechsseitigen Blättchen dargestellt. Es geht aber aus der Untersuchung nicht hervor, welchem System die Kristalle angehören. Dumas schreibt: "La magnésie dure, ainsi obtenue, est cristallisée. Le microscope y montre des plaques transparentes en grand nombre et beaucoup d'entre elles présentent des lames hexagonales regulières — — —". Vgl. Ann. Chim. Phys. [3], **55** (1859), S. 189.

[5] G.-K. **2: 2**, S. 387.

[6] Vgl. z. B. Ebelmen. J. B. **1851**, S. 15; Deville. J. B. **1861**, S. 7; Wright. Z. anorg. Chem. **68** (1910), S. 409.

Die aus der Lötrohranalyse bekannte mit Kobaltsolution erzeugte Magnesiumreaktion wurde zuerst von Berzelius[1] folgendermassen beschrieben: "*Wenn Talkerde mit salpetersaurem Kobaltoxyd übergossen, getrocknet und geglüht wird, so erhält sie eine schwache rosenrothe Farbe, die jedoch so ausgezeichnet ist, dass man bei Löthrohrproben die Anwesenheit der Talkerde in Mineralien erkennt, die nicht Metalloxyde oder Thonerde enthalten, wenn das Mineral mit Wasser zum Pulver gerieben und ein Tropfen der Mischung auf die Kohle getröpfelt und eingetrocknet wird, wonach man ein wenig salpetersaures Kobaltoxyd zusetzt, eintrocknet und auf's Neue stark glüht. Die Masse wird dann nach dem Abkühlen mehr oder weniger, aber immer schwach roth, je nachdem sie mehr oder weniger Talkerde enthielt.*" Berzelius fasste diesen Körper als eine Verbindung zwischen "*Kobaltoxyd*" und Talkerde auf und hat also damit angegeben, dass er aus Magnesiumoxyd und Kobaltoxydul aufgebaut sein sollte. Es liegen aber keine Analysen oder sonst chemisches Beweismaterial der Behauptung zugrunde, sondern die vermutete Bildung von "*Kobaltoxydulmagnesia*" — unter welchem Namen das Reaktionsprodukt in Dammers Handbuch[2] beschrieben wird — stellte für Berzelius vielmehr nur den wahrscheinlichsten Verlauf der Reaktion dar.

Als Industrieprodukt ist diese Substanz niemals zu ausgedehnter Anwendung gekommen, und sie hat heutzutage ihre Bedeutung nur als Lötrohrreaktion [vgl. Zerr und Rübenkamp[3]]. Keine Versuche, den roten Körper chemisch rein zu erhalten und analytisch seine Zusammensetzung zu bestimmen, sind ausgeführt worden. Es ist daher meine Aufgabe bei der

[1] Lehrbuch d. Chemie, 3. Aufl., **III**, S. 407.
[2] Bd. **III**, S. 484.
[3] Farbenfabrikation, S. 560.

Untersuchung des Systems $CoO + MgO$ gewesen, die Art und Eigenschaften dieses Körpers klarzustellen.

Das Oxydgemisch [CoO + MgO] wurde also nach genügender Durchmischung vor dem Gebläse geglüht. Dabei zeigte es sich, dass die fleischrote Farbe in solchen Massen, die einen grossen Überschuss an MgO enthielten, schon bei Rotglut zum Vorschein kam. Die CoO-reichen Glühprodukte waren nach der Erhitzung nur dunkelgefärbt. Weder die einen noch die anderen waren homogen; es stellte sich aber heraus, *dass schon bei mässiger Glühung die Reaktion auch zwischen festen Phasen ziemlich schnell verläuft.* [Kein Flussmittel war nämlich in diesen Versuchen zugegen, und die Massen zeigten keine Andeutung zum Schmelzen]. — Es wurden nun zwei Reihen [B- und R-] von Glühmassen mit den verschiedensten Proportionen der beiden Oxyde hergestellt, die Massen mit der mehrfachen Menge KCl durchgemischt und danach auf die mir zu Gebote stehenden Temperaturen, etwa 1100° C. und etwa 1300° C. [B- und R-Reihe bezw.], erhitzt. Im Porzellanofen vollzieht sich die Abkühlung von selbst äusserst langsam.[1] Die im Gebläseofen dargestellten Massen können selbstverständlich unter so günstigen Bedingungen nicht abgekühlt werden. Doch wurde durch allmähliche Verkleinerung der Gasflamme die Temperatur möglichst langsam herabgesetzt. Die Analysen[2] zeigen, dass das überliegende KCl-Lager während des Abkühlungsprozesses gegen Oxydation gut geschützt hat.

Diese Analysen bestehen in einer Prüfung auf und Bestimmung des Peroxydsauerstoffgehalts und sind hauptsächlich

---

[1] Vgl. S. 13.

[2] Vgl. die Tabelle, S. 39.

im Hinblick auf einige Versuche, die Möglichkeit der Herstellung von Magnesiumkobaltit [vgl. Kap. V.] zu ermitteln, ausgeführt worden. Die dabei zur Anwendung gekommene Methode ist die von Bunsen beschriebene.[1] Die abgewogene Substanz wird in HCl von geeigneter Konzentration gelöst, die Lösung erhitzt und das entweichende Chlor in KJ-Lösung aufgenommen, wonach das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt wird. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass von einer Kobaltitbildung nicht die Rede sein kann.[2] Die kleinen Sauerstoffmengen, die mit wachsendem CoO-Gehalt etwas steigen, rühren zweifellos von einer geringen Co_3O_4-Bildung her.

Um die Glühprodukte frei vom Flussmittel zu erhalten, dürfte nicht mit reinem Wasser ausgekocht werden. Dabei trat eine geringe Braunfärbung unter Abscheidung von bräunlichen Flocken ein.[3] Als aber statt reinen Wassers eine etwa 30 %-ige Lösung von Alkohol in Wasser angewendet wurde, war das KCl leicht in Lösung zu bringen, und das Reaktionsprodukt wurde homogen erhalten.

Je nach dem Molverhältnis $\frac{MgO}{CoO}$ entstehen bei den Glühungen nach dem Auswaschen Produkte von hell- oder dunkelroter Farbe. Wenn das genannte Verhältnis etwa bei $\frac{1}{2}$ liegt [also 2 R oder 2 B], ist die Farbe schon ziemlich dunkelrot, um bei $\frac{1}{5}$ [5 R, 5 B bezw.] fast schwarz zu erscheinen. Nach

[1] Treadwell. Analyt. Chem. II, S. 544.

[2] Vgl. S. 39, die Tabelle.

[3] Diese Erscheinung wird durch eine geringe Umsetzung zwischen dem Oxydgemisch und dem Flussmittel hervorgerufen.

der anderen Seite hin ist das Reaktionsprodukt bei etwa $\frac{MgO}{CoO} = 5$ [R 5, B 5, bezw.] hellrosa gefärbt und wird, wenn auf 1 Mol CoO 10 Mol MgO kommen [R 10, B 10], fast weiss. Die Farben der verschiedenen Substanzen sind nicht reines Rot von grösserem oder kleinerem Sättigungsgrad, sondern sie haben einen deutlichen Stich ins Braune.[1] Die Farbe einer Substanz aus der R-Reihe stimmt meistens auch nicht ganz vollständig mit derjenigen einer gleich zusammengesetzten Substanz der B-Reihe überein.

Die beiden eben genannten Reihen enthalten die in der Tabelle angeführten, verschieden zusammengesetzten Massen [die alle vor der Glühung mit KCl durchgemischt wurden]. Betreffs der Frage der Homogenität der mit den Ursprungsmassen gleich zusammengesetzten Glühprodukte war ich auf die mikroskopische Methode angewiesen, weil es keine chemischen Agentien gab, die mit einem eventuell vorhandenen Überschuss eines der beiden Oxyde und nicht mit dem Reaktionsprodukt reagierten, oder vice versa, und weil eine Trennung der verschiedenen Kristallkörner nach dem spezifischen Gewicht sich auch nicht durchführen liess.[2] Unter dem Mikroskop wechselt die Farbe der Kristalle der verschiedenen von KCl befreiten Glühprodukte von reinem Weiss bis zu schönstem Rubinrot, je nachdem die Ausgangsmassen ein kobaltarmes oder kobaltreiches Glühprodukt geliefert haben. Die Kristalle waren in allen untersuchten Pulverpräparaten äusserst klein und zumeist auch nicht ganz gut ausgebildet. Es ist mir also bei den mehrmals wiederholten Glühungen mit wechselnden KCl-Mengen und langsamen Abkühlungen niemals gelungen, grössere Kristalle herzustellen. Die kristallographische Be-

[1] Hedvall. Ark. f. Kemi u. s. w., Bd. 5 (1914), Nr. 13, Tafel 1.

[2] Vgl. S. 16.

grenzung einzelner Kristalle war aber so regelmässig, dass eine Bestimmung der Kristallform ohne Schwierigkeit gelang [vgl. unten]. Eine eingehende mikroskopische Prüfung zeigte nun für alle untersuchten Glühprodukte aus den beiden Versuchsreihen, dass die Reaktion sich vollständig vollzogen hatte, und dass jede Substanz ein völlig einheitliches Aussehen hatte. Hieraus erhellt also, *dass die Reaktionsprodukte aus Mischkristallen von CoO und MgO bestehen.*

Es wäre jedoch voreilig, hieraus zu schliessen, dass sich das Mischkristallgebiet von 0 bis 100 % erstreckte. Die reinen Oxydkomponenten CoO und MgO sind rot bezw. weiss gefärbt, und die Mischkristalle erscheinen in Farben, die additiv aus denen der Komponenten zusammengesetzt sind. Die rote Farbe des CoO wird sozusagen durch das weisse MgO verdünnt, und die verschiedenen Verdünnungsstufen repräsentieren die verschiedenen Zusammensetzungen des Glühprodukts. Bei den starken Vergrösserungen, die bei den mikroskopischen Arbeiten notwendig sind [1000—2500], gleichen sich die Farben teilweise aus, und es ist unmöglich, der Farbe nach, einen MgO-reichen Mischkristall von reinem MgO und einen CoO-reichen von reinem CoO auseinanderzuhalten. Es bleibt aber in der Tat ein ziemlich grosses Gebiet zurück, in dem ich mit Bestimmtheit entscheiden konnte, ob das Präparat homogen oder heterogen war, ob also nur der Mischkristall oder ausserdem auch die Komponenten zugegen waren. Die Grenzen dieses Gebietes werden etwa durch die Massen R 3 und 2 R [B 3 bezw. 2 B] bestimmt, d. h. in % *CoO*: *38,25—78,80*. *Für diese Prozentzahlen kann also mit Bestimmtheit gesagt werden, dass alle Präparate — sowohl von den bei etwa 1300° C. als von den bei 1100° C. hergestellten Glühprodukten — vollkommen homogen sind und aus Mischkristallen von CoO und MgO bestehen.* Es ist indessen dadurch sehr wahrscheinlich, dass

auch die anderen Glühprodukte homogen sind, dass also eine lückenlose Mischbarkeit besteht, weil in den Präparaten der verschiedenen Reihen *in jedem* alle Kristalle des betreffenden Glühprodukts, soweit beobachtet werden konnte, einander ganz gleich sind, was die Ausbildung und das übrige Aussehen betrifft.

Die Elemente Co und Mg gehören beide derselben Reihe isomorphogener Grundstoffe an.[1] Indessen kann doch nicht daraus unmittelbar auf die Isomorphie der Oxyde geschlossen werden. Aus der Zusammenstellung von Arzruni[2] geht zwar hervor, dass mehrere Salze von Co^{II} und Mg^{II} den kristallographischen Messungen nach isomorph sind, wie z. B. $MgSiF_6 . 6H_2O$ und $CoSiF_6 . 6H_2O$, $CoPtCl_6 . 6H_2O$ und $MgPtCl_6 . 6H_2O$ u. s. w., aber bei den Chlorverbindungen mit $6H_2O$ weisen die Achsenverhältnisse ziemlich grosse Verschiedenheiten auf. [Sie gehören jedoch beide dem monoklinen System an.][3] Werden ferner die beiden Sulfate mit $7H_2O$ von $Co^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ betrachtet, so zeigt es sich, dass diese nicht einmal mehr demselben Kristallsystem angehören. $MgSO_4 . 7H_2O$ ist rhombisch und $CoSO_4 . 7H_2O$ monoklin. Diese Verhältnisse liefern wieder ein Beispiel für den von Bodländer aufgestellten Satz, dass "*die Isomorphie umso vollständiger ist auch bei grösserer Verschiedenheit der unterscheidenden Bestandteile, je grösser das Gewicht der gemeinsamen Bestandteile im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Moleküls ist*".[4]

Liegen also die Gründe zu Abweichungen der kristallographischen Daten der Sulfate in den Elementen selbst, so

[1] Feste Lösungen, S. 33.
[2] Phys. Chem. Kryst., S. 101.
[3] G.-K. **2**: **2**, S. 423 und **5**: **1**, S. 252.
[4] Doelter. Phys.chem. Min., S. 79.

sollte man in Übereinstimmung hiermit vielmehr erwarten, dass die Oxyde Isomorphie nicht aufwiesen. Die von mir erhaltenen Ergebnisse stehen aber damit in Widerspruch. Im allgemeinen kann man sagen, dass auf diesem Gebiete — die Isomorphie und das Problem der Bildung von Mischkristallen oder festen Lösungen — zwar ein sehr grosses Material eingesammelt worden ist, dass aber die theoretische Bearbeitung desselben noch lange nicht zu endgültigen und bestimmten Resultaten geführt hat. Vielmehr bildet dieses Feld der Forschung einen Tummelplatz für sehr strittige Ansichten.

Eine genaue Bestimmung der kristallographischen Konstanten habe ich aus vorher [S. 35] angeführten Gründen nicht vornehmen können. Etwas grössere und besser ausgebildete Kristalle ist es mir aber möglich gewesen zu erhalten durch Schmelzen einer Mischung von $CoO + MgCl_2$.[1] *Die Mischkristalle bilden reguläre Oktaeder und Würfeloktaeder, gerade wie die reinen Oxyde selbst* [vgl. Fig. 6].

Die spezifischen Gewichte sind nach der S. 19 erwähnten Methode ermittelt worden, und die verschiedenen Werte, nebst den aus ihnen berechneten spezifischen Volumina, sind in einer Tabelle [S. 39] zusammengestellt. Die in Übereinstimmung hiermit konstruierte Kurve [S. 41] zeigt, dass die spez. Volumina der Mischkristalle sich in der Regel sehr gut aus denen der Komponenten berechnen lassen.

Was die Farbe betrifft, so erhellt, dass die Mischkristalle auch in dieser Hinsicht im grossen und ganzen eine ausgesprochene Additivität aufweisen.[2] — Betreffs beider [spez. Vol. und Farbe] gibt es jedoch kleine Abweichungen.

---

[1] Vgl. S. 35.

[2] Hedvall: Ark. f. Kemi u. s. w., Bd. 5 (1914), Nr 13, Tafel I.

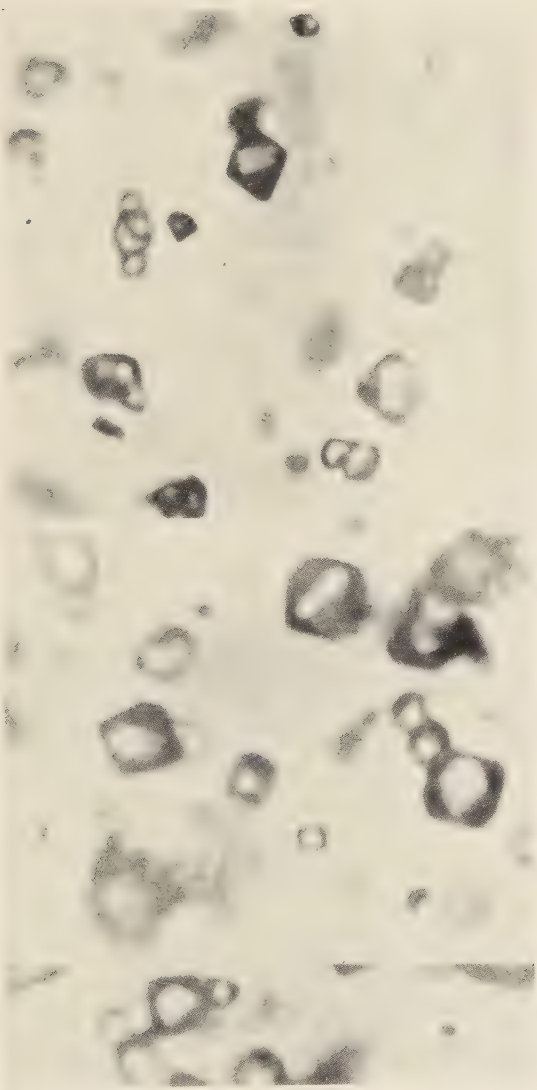


Fig. 6.

Oktaeder und Würfeloktaeder aus CoO . MgO-Mischkristallen.
Vergrösserung, ca. 100. Grünfilter.

Zusammenstellung der Glühprodukte.

R-Reihe ca. 1300° C.	MgO	R 20	R 10	R 5	R 3	R 2	R 1	2 R	3 R	4 R	5 R	10 R	20 R	CoO
B-Reihe ca. 1100° C.	—	—	—	B 5	—	—	B 1	2 B	3 B	4 B	5 B	—	20 B	—
% CoO	0,00	8,51	15,68	27,10	38,26	48,18	65,03	78,81	84,79	88,15	90,29	94,89	97,38	100,00
	Spez. Gewicht.													
R-Reihe	3,38	3,73	3,45	3,95	4,21	4,43	4,87	5,36	5,57	6,15	6,11	6,24	6,30	6,38
B-Reihe	—	—	—	3,88	—	—	—	5,52	5,62	—	5,89	—	6,07	—
	Spez. Volumen.													
R-Reihe	0,296	0,268	0,290	0,253	0,238	0,226	0,205	0,187	0,180	0,163	0,164	0,160	0,159	0,157
B-Reihe	—	—	—	0,258	—	—	—	0,181	0,178	—	0,170	—	0,165	—
	Peroxydsauerstoffgehalt in % der ganzen analysierten Substanzmenge.													
R-Reihe	—	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,04	0,03	0,10	0,10	0,09	—
B-Reihe	—	—	—	0,00	—	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	—	0,00	—

Es ist im allgemeinen eine ziemlich missliche Aufgabe, die spez. Gewichte stark geglühter Substanzen genau anzugeben. Wenn man die verschiedenen Bestimmungswerte *kristallisierter* Metalloxyde überblickt, so fällt es in die Augen, wie verhältnismässig stark diese in manchen Fällen von einander abweichen.

So z. B. für kristallisiertes ZnO: *5,78—5,60*[1] und für krist. MgO: *3,65—3,20*.[2] Es stellt sich also heraus, dass, auch wenn das erhaltene Produkt durchgehends kristallisiert ist, es doch keinen konstanten Wert des spez. Gewichts [spez. Volumens] gibt. Man sollte nun aber erwarten, dass diese Schwankungen wegfallen würden, wenn die Bedingungen, unter welchen die Substanzen dargestellt wurden, in verschiedenen Versuchen mit einander übereinstimmten. Die grösste Rolle spielt zweifelsohne der Erhitzungsgrad. Aber auch wenn dieser Faktor sich ziemlich unverändert hält, trifft das nicht immer zu, wie aus den von Rose[3] und Ditte[4] ausgeführten Bestimmungen betreffs MgO: *3,65* bezw. *3,57* — und noch deutlicher aus denen von Moissan[5] und Arndt[6]: *3,65* bezw. *3,20* — hervorgeht. Werden diese beiden Wertepaare mit einander verglichen, so zeigt sich übrigens, dass die Regel von dem Wachsen des spez. Gewichts eines geglühten Stoffes mit der bei der Darstellung verwendeten Erhitzungstemperatur nicht allgemeine Gültigkeit besitzt. Die Rose'schen und Ditte'schen Werte sind nämlich für in Weissglühhitze dargestellte MgO-Kristalle erhalten, und diejenigen von Moissan und Arndt rühren beide von kristalli-

---

[1] G.-K. **4: 1**, S. 21.
[2] » **2: 2**, S. 387.
[3] J. B. **1847—48,** S. 396.
[4] Compt. rend. **73** (1871), S. 194.
[5] » » **118** (1894), S. 506.
[6] C.-B. **1906: 1,** S. 1213.

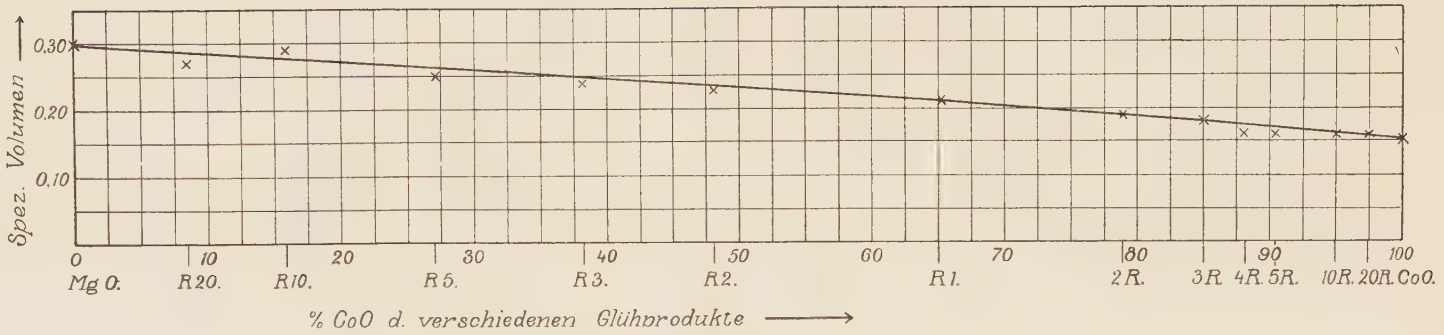

Spez. Volumen
0,30
0,20
0,10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Mg O.
R 20.
R 10.
R 5.
R 3.
R 2.
R 1.
2 R.
3 R.
4 R.
5 R.
10 R.
20 R.
CoO.
% CoO d. verschiedenen Glühprodukte

Fig. 7.

siertem MgO her, das bei der Temperatur des Moissanofens hergestellt worden ist.

Eine sehr alte Beobachtung ist auch die, dass die Löslichkeit geglühter Substanzen in Säuren mit steigender Erhitzungstemperatur bei der Darstellung sehr abnimmt. Diese Eigenschaft besitzen sowohl MgO wie CoO in hohem Grade, jedoch nicht in so hohem wie z. B. Fe_2O_3 und Al_2O_3.

Es fehlt meines Wissens an einer erschöpfenden Untersuchung, die eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinungen liefern könnte, und der Mechanismus der Vorgänge, die sich hier abspielen, ist nur seinen Wirkungen, nicht aber seiner Art nach bekannt. Ein Versuch in dieser Richtung ist jedoch von Ditte gemacht worden,[1] wobei er gefunden hat, dass das spez. Gewicht und das Schwererlöslichwerden in Säuren mit der Temperatur, auf welche das amorphe MgO erhitzt wurde, wächst, und dass diese Erscheinungen von einer Vergrösserung der beim Lösen in verdünnten Säuren freigemachten Wärmemengen begleitet sind. Er stellt diese Phänomene mit einer von ihm behaupteten Polymerisation des MgO mit steigender Temperatur in Verbindung.

Aus der Kurve [S. 41] ist ersichtlich, dass bei den Mischkristallen, die entweder sehr wenig oder sehr viel CoO enthalten, kleine Unregelmässigkeiten auftreten; im grossen und ganzen stimmen aber wenigstens die Werte der R-Reihe sehr gut mit den theoretischen überein. Es wäre nach Obigem ohne Zweifel sehr voreilig, Schlüsse betreffs der Mischbarkeit der beiden Oxyde in jenen Intervallen zu ziehen.[2]

[1] Compt. rend. **73** (1871), S. 191 und 270.

[2] Vgl. Tammann: Lehrb. d. Metallographie, S. 308.

Kurz vor der Drucklegung dieser Schrift erschien[1] eine Fortsetzung der Arbeit von K. A. Hofmann und Höschele[2] über das Magnesiumchlorid als Mineralisator. Da diese Arbeit teilweise das Gebiet meiner vorliegenden Untersuchungen berührt, erlaube ich mir unten in aller Kürze eine Zusammmenfassung der von den genannten Forschern erhaltenen Ergebnisse zu geben, soweit sie mit den von mir behandelten Fragen in Zusammenhang stehen. — Nach ihrem Verfahren können nicht völlig homogene Glühprodukte erhalten werden; ihre Arbeitsmethoden zielen vielmehr vermutlich darauf ab, so grosse einzelne Kristalle der betreffenden Substanz darstellen zu können, dass sie für sich aus der Masse herausgelesen und analysiert werden können. Diese Kristalle sind in der Weise hergestellt worden, dass entweder wasserfreies Kobaltsulfat mit trocknem Magnesiumchlorid bei etwa 800° C. geschmolzen wird, oder so, dass zuerst eine Mischung von $CoSO_4$ mit MgO hergestellt und diese darauf mit $MgCl_2$ zum Schmelzen gebracht wird. Bei den Analysen der nach der letzterwähnten Methode erhaltenen Kristalle sind sie, in voller Übereinstimmung mit meinen Ergebnissen, zu dem Schluss gekommen, dass die Reaktionsprodukte aus Mischkristallen von CoO und MgO beliebiger Zusammensetzung bestehen. Ihre Kristallformen — Oktaeder und Würfeloktaeder — stimmen auch mit meinen Angaben völlig überein. Eingehendere Erörterungen über die Eigenschaften dieser Mischkristalle haben die Verfasser nicht geliefert.

Mit dem von mir[3] oben erwähnten System $NiO + MgO$ haben sich die Verfasser näher beschäftigt und sind zu Resultaten gekommen, die für meine Vermutung, dass es sich

---

[1] Ber. **48** (1915), S. 20.

[2] Vgl. S. 6.

[3] Vgl. S. 10.

auch in diesem System um Mischkristallbildung handle, weitere Stützen liefern. Hierbei haben sie grüne Oktaeder und Würfeloktaeder dargestellt, deren Gehalt an NiO mit Sicherheit zwischen 7,22 und 55,00 % NiO wechseln kann. Ausserhalb dieser Grenzen scheint es, als ob den Verfassern dieselbe Schwierigkeit wie mir[1] entgegengetreten sei — zu grosse Farbenähnlichkeit zwischen den Mischkristallen selbst und dem einen oder anderen Oxydkomponenten — um entscheiden zu können, ob die Reaktionsprodukte in einheitlicher oder nicht einheitlicher Form vorliegen. Vermutlich stossen die Verfasser auf dieselbe Schwierigkeit auch bei dem System $CoO + MgO$. Bei den Studien über die Systeme $MgO + MnO$ und $CeO_2 + UO_2$ sind die Verfasser noch nicht zu eindeutigen Resultaten gekommen. Im Falle $CeO_2 + UO_2$ herrschen vielleicht ähnliche Verhältnisse wie in dem von Hofmann und Höschele vorher untersuchten System $CeO_2 + PrO_2$.[2]

* * *

4. $CoO + \begin{cases} CaO. \\ SrO. \\ BaO. \end{cases}$

Keine Farbenreaktionen zwischen CaO, SrO, BaO und Kobaltnitrat sind aus der Lötrohranalyse bekannt, und ich habe mich mit diesen Oxyden eines ganz besonderen Grundes wegen befasst. Zwei französische Forscher, Rousseau und Dufau, haben nämlich die Darstellung von salzartigen Verbindungen [Kobaltiten] zwischen den Oxyden MgO, CaO, SrO, BaO und CoO_2 in Aussicht gestellt.[3] Bei den Versuchen, ihre Resultate zu prüfen,

[1] Vgl. S. 17.

[2] Ber. 47 (1914), S. 238 und S. 6 vorliegender Schrift.

[3] Kap. V.

habe ich auch die Eigenschaften geglühter Mischungen von CoO mit je einem der drei letztgenannten Oxyde studiert. Die Erhitzungen sind teils in dem gewöhnlichen Gebläseofen bei etwa 1100° C., teils in einem elektrischen Lichtbogenofen bei sehr hoher Temperatur vorgenommen worden.

a. CoO + CaO.

CaO kristallisiert nach zahlreichen Litteraturangaben regulär in Würfeln.[1] Sehr genaue Untersuchungen hierüber hat hauptsächlich Brügelmann[2] angestellt. Moissan[3] hat überdies eine doppelbrechende Form beschrieben. Er hat nämlich in einem Präparat von durch Sublimation bei sehr heftiger Hitze erhaltenen regulären CaO-Kristallen gefunden, dass nach einiger Zeit auch doppelbrechende Kristalle auftraten. Nach Moissan ist also CaO dimorph. — Das CaO lässt sich nicht durch blosses Erhitzen in Luft oder Sauerstoff in CaO_2 überführen.

Drei Massen — die eine mit viel CaO und wenig CoO, die andere mit viel CoO und wenig CaO und die dritte mit 1 Mol CaO und 1 Mol CoO — wurden hergestellt und jede gut durchgemischt. Kein Flussmittel wurde zugesetzt, um das Auskochen der Glühprodukte zu vermeiden. Die Massen wurden während 5 Stunden auf etwa 1100° C. erhitzt. Der Tiegelinhalt war grau und ein wenig gesintert. Unter dem Mikroskope erschienen die Glühprodukte stets als Mischungen aus den beiden der Form und Farbe nach völlig unveränderten Komponenten und in Mengen, die den Proportionen der Aus-

[1] G.-K. **2: 2**, S. 203.

[2] Z. anal. Chem. **19** (1880), S. 283 und **29** (1890), S. 126.

[3] Compt. rend. **134** (1902), S. 136.

gangsmassen entsprachen. Kein Peroxydsauerstoff konnte nachgewiesen werden. Es entstehen also weder chemische Verbindungen noch Mischkristalle. [Über die äusserst spärlich und nur auf der Oberfläche der Tiegelmasse vorkommenden blauen Körner vgl. Kap. V.]

Auch die im elektrischen Ofen dargestellten Glühprodukte zeigten keine Andeutung zur Mischkristallbildung [vgl. Kap. V.].

b. $CoO + SrO$.

Das SrO lässt sich u. a. kristallisiert darstellen durch heftige Erhitzung von Strontiumnitrat, -carbonat oder -hydroxyd. Dabei werden Kristalle von drei verschiedenen spez. Gewichten erhalten [4,75, 4,45 und 4,57 bezw.].[1] Ob diese drei Ausbildungsformen auch drei verschiedenen Kristallarten entsprechen, geht aus der Abhandlung nicht hervor. Brügelmann hat nur die durch Glühen des Nitrats erhaltenen regulären Würfel näher beschrieben. — Kein Peroxyd wird bei Erhitzung in Luft oder Sauerstoff gebildet.

Die Ausgangsmassen wurden vollkommen analog denjenigen des vorigen Systems bereitet und geglüht. Der Tiegelinhalt war nach der Glühung gesintert, enthielt kleine Spuren von Peroxydsauerstoff, zeigte aber im übrigen vollkommen gleichartige Eigenschaften wie im System $CoO + CaO$.

[1] Brügelmann. Z. anal. Chem. 29 (1890), S. 126.

c. CoO + BaO.

Brügelmann[1] hat kristallisiertes BaO, teils als reguläre Würfel, teils als, vermutlich hexagonale, Nadeln dargestellt. Durch Erhitzung in der Luft oder in Sauerstoff entsteht innerhalb eines gewissen Temperaturgebietes Baryumperoxyd.

Das Oxydsystem wurde völlig analog den beiden vorigen untersucht, nur dass die Glühung [bei 1100° C.] und Abkühlung in einem CO_2-Strom vorgenommen wurde. Die Ergebnisse sind im übrigen ganz dieselben wie bei CaO und SrO, also keine Mischkristallbildung.

* * *

5. CoO + ZnO.[2]

Über das Aussehen und die Eigenschaften von kristallisiertem Zinkoxyd.[3]

Ausnahmslos[4] sind die ZnO-Kristalle als dem hexagonalen System angehörend beschrieben worden. Je nach den Darstellungsbedingungen wurden Nadeln, Prismen oder Tafeln erhalten. Sehr genaue Bestimmungen sind z. B. von G. v. Rath,[5] Brügelmann[6] und Gorgeu[7] ausgeführt worden. Letzterer hat ZnO-Kristalle durch Glühen von $ZnSO_4$ mit Alkalisulfat

---

[1] Brügelmann. Z. anal. Chem. **29** (1890), S. 123.

[2] Vgl. Hedvall. Arkiv f. Kemi u. s. w., Bd. **5** (1913), Nr. 6 u. Z. anorg. Chem. **86** (1914), S. 201.

[3] G.-K. **4: 1**, S. 20.

[4] Weber hat einige Kristalle, die durch Sublimieren in einem Zinkofen sich gebildet hatten, als regulär beschrieben. Sie bestanden jedoch keinesfalls aus reinem ZnO, vgl. J. B. **1858**, S. 182.

[5] Pogg. Ann. **122** (1864), S. 406.

[6] Z. anal. Chem. **19** (1880), S. 290 und **29** (1890), S. 126.

[7] Compt. rend. **104** (1887), S. 120.

hergestellt, und die beobachteten Formen sind + *hex. Prismen und Tafeln* mit hohem Brechungsindex.

Gegen Erhitzung ist Zinkoxyd äusserst beständig. Nach Read[1] wird es noch nicht bei 1750° C. zersetzt, und nach W. Stahl[2] soll die O_2-Spannung der Dissoziation: $2\,ZnO = 2\,Zn + O_2$ erst bei 3544° C. den Teildruck des Atmosphärsauerstoffs erreichen. Eine notwendige Bedingung für ein heftiges Glühen von ZnO ohne Zerfall ist aber, dass reduzierende Gase nicht zugegen sind. Im entgegengesetzten Falle geschieht die Zersetzung schon in mässiger Hitze. In Wasserstoffgas[3] und Kohlenoxyd[4] setzt also die Reduktion und Verflüchtigung sehr leicht ein.

Das spez. Gewicht weist die bei verschieden stark geglühten Metalloxyden gewöhnlichen Schwankungen auf.[5] Ditte[6] und De Forcrand[7] haben aus den veränderlichen Lösungswärmen von verschieden stark geglühtem ZnO auf die Existenz mehrerer Modifikationen von ZnO geschlossen, die sich durch einen mit steigender Temperatur zunehmenden Polymerisationsgrad unterscheiden sollten. Die Unrichtigkeit der Werte von Ditte, auf die indessen De Forcrand seine Untersuchungen gegründet hat, ist schon von Marignac[8] nachgewiesen worden. — Die bekannte Gelbfärbung, die das ZnO schon bei ziemlich schwacher Erhitzung erleidet, ist öfters in der Weise gedeutet worden, als ob das gelbe und bei gewöhnlicher Temperatur

[1] J. chem. Soc. **65** (1894), S. 313.

[2] Metall. **4** (1907), S. 686.

[3] Deville. Ann. chim. Phys. [3] **43** (1855), S. 477; Müller. Pogg. Ann. **153** (1874), S. 334; Glaser. Z. anorg. Chem. **36** (1903), S. 1.

[4] Doeltz und Graumann. Metall. **4** (1907), H. 10, und Kumpmann: Beiträge z. Kenntnis d. Reduktion von ZnO durch H und CO. Diss. Berlin. (1906).

[5] G.-K. **4: 1,** S. 21; Vgl. S. 40 dieser Schrift.

[6] Compt. rend. **72** (1871), S. 762 und 858.

[7] » » **134** (1902), S. 1426.

[8] J. B. **1871,** S. 75.

nicht existenzfähige ZnO eine besondere Modifikation darstellte. Das ist z. B. der Fall gewesen bei einer Theorie zur Erklärung der Färbung "gewisser mit Kobaltlösung erzeugter Mineralfarben", die von L. Storch aufgestellt und von S. Burgstaller veröffentlicht[1] worden ist. Bei näherer Betrachtung dieser Arbeit fällt es in die Augen, erstens wie diese Hypothese an sich nicht allzu plausibel wirkt, und zweitens, wie äusserst schwach die Burgstallersche Beweisführung für ihre Gültigkeit ist.[2] W. Herz hat in neuester Zeit[3] den Beweis zu erbringen versucht, dass die Gelbfärbung von ZnO bei Erhitzung nicht in einer Modifikationsveränderung bestehen kann. Schon früher hatte Ostwald[4] sich über diese Frage geäussert. Nach ihm besteht der Farbenwechsel nur darin, dass das Absorptionsgebiet des ZnO sich mit steigender Temperatur von dem Ultraviolett nach dem sichtbaren Violett des Spektrums hin verschiebt, ohne gleichzeitige Veränderungen chemischer Natur.[5]

Geschichtliches.

Die zuerst ausgeführte von den in meiner Arbeit zusammengestellten Untersuchungen bestand in dem vorliegenden Versuch, die Konstitution und chemischen Eigenschaften des aus der Lötrohranalyse wohlbekannten *Rinmanschen Grüns* zu bestimmen. — Diese grüne Substanz, deren Entstehung dabei als Nachweis von Zink gilt, ist in den Kreisen von Farbentechnikern unter den Namen: *Grünes Ultramarin, Kobaltgrün, Zinkgrün* oder *Rinmans Grün* schon längst bekannt gewesen.

---

[1] C.-B. **1912: 2**, S. 1523.

[2] Vgl. S. 52 ff.

[3] Z. anorg. Chem. **28** (1901), S. 344.

[4] Grundlinien, S. 631 und Abegg. **3: 3**, S. 658.

[5] Vgl. Houston. Chem. News **24** (1871), S. 177.

Sie wurde von dem schwedischen Forscher S. Rinman entdeckt und von ihm[1] beschrieben. Rinman glaubte, dass die in der Wärme entstehende grüne Farbe einer mit sympathetischer Tinte geschriebenen Schrift sich in der Weise fixieren liesse, dass sie mit einem weissen Metalloxyd in Verbindung gebracht wurde: "*Denna flygtiga gröna färgen har jag försökt at figera, genom förening med någon annan hvit metallisk kalk eller färglös jord-art, at den utan förändring måtte hafva bestånd uti målerie*".[2] Er hat zu diesem Zwecke Kobalt- und Zinklösungen zusammen mit Kaliumcarbonatlösung gefällt. Nach dem Trocknen und Glühen des Niederschlages erhielt er je nach Erhitzungstemperatur und Proportionen der Ausgangslösungen ein hell- oder dunkelgrünes Glühprodukt, "*hvilken med vatten rifven, och med Gummi-vatten up-blandad, gaf god vatten-färg, som täckte väl, kunde uti förskuggningar fördrifvas, tålde Sol och Luft, äfven vegetabiliska syror, utan förändring, men rödnade för skarpa mineral-syror*".[3] Als eine mögliche Erklärung der grünen Farbe hat Rinman die Existenz einer blau gefärbten Modifikation des Kobaltoxyduls angenommen, die also mit einem gelben Metalloxyd eine grüne Farbe geben sollte. Diese Erklärung hielt er aber nach einigen Versuchen mit verschiedenen gelben Oxyden für nicht besonders wahrscheinlich und gab später alle Spekulationen in dieser Hinsicht auf. Es ist aber für das Folgende von einem gewissen Interesse, dass schon Rinman Ansichten in dieser Richtung gehabt hat.

Das von ihm angewandte Ausgangsmaterial der Kobaltlösungen ist, wie er selbst bemerkt, nicht ganz frei von Beimengungen. Er hat jedoch gezeigt, dass die grüne Farbe von diesen nicht herrühren kann: "*Imedlertid kan, af hvad här*

[1] K. V. A. Handl. **1780**, S. 163.
[2] » » » S. 166.
[3] » » » S. 168.

förut korteligen anfördt är, bevisas, at den gröna färgen ensamt tillkommer af Cobolt med Zink-kalken förenad, och ej af Nickel, Koppar eller Järn, och beror på en viss myckenhet af phlogiston, såsom alla färgors förnämsta grundämne".[1] Schliesslich macht er in seiner Untersuchung darauf aufmerksam, dass kein anderes Metalloxyd als ZnO als Fixierungsmittel der grünen Farbe dienen kann.

Rinman hatte eine grosse technische Bedeutung der nach ihm genannten Mineralfarbe in Aussicht gestellt. Seine Hoffnungen scheinen sich jedoch nicht erfüllt zu haben. Die Herstellung dieses Produkts bedingte anfänglich allzu hohe Preise, und als später das Rohmaterial — die Oxyde von Kobalt und Zink — sich leichter und wohlfeiler herstellen liessen, waren die Fachleute, wie es scheint, nicht derselben Meinung wie Rinman betreffs der Anwendbarkeit und guten Eigenschaften des Farbstoffs.

Unter den übrigen angeführten Namen des Farbstoffs wird meistens ein mit verschiedenen anderen Substanzen gemengtes Rinmansches Grün verstanden. Es sind hauptsächlich Verbindungen von Arsen und Phosphor, die, um die Schönheit der Farbe zu erhöhen, den Komponenten des Rinmanschen Grüns beigemischt worden sind. Nach derartigen Rezepten sucht man in der Litteratur gar nicht vergebens,[2] was aber der Fall betreffs Untersuchungen rein chemischer Art über diesen Körper ist. Es scheint sogar, als ob die Chemiker gemeint hätten, dass ihnen diese Substanz, die doch zu ihren allerersten chemischen Bekanntschaften gehört, nichts von Interesse zu bieten hätte.

Wagner schreibt in einer Abhandlung über Rinmans Grün,[3] nachdem er die Darstellung ziemlich umständlich behandelt

[1] A. a. O. S. 173.

[2] Vgl. z. B. Elsner. J. B. **1870**, S. 1125 und Vanino. Chem. Ztg. **1911**, S. 497.

[3] C.-B. **1856**, S. 431.

hat: "*Das Kobaltgrün lässt sich betrachten als ein Gemisch von zinksaurem Kobaltoxydul [dem Kobaltoxydulaluminate des Kobaltultramarins oder Thénards Blau entsprechend] mit Zinkoxyd.*" Keine Analysen oder sonstigen Bestätigungen seiner Ansicht hat er beigefügt. Vermutlich rührt aber die in den Handbüchern[1] angewandte Bezeichnung *Kobaltooxyd-Zinkoxyd* aus dieser Arbeit her.

Soviel war mir von Rinmans Grün bekannt, als ich im Herbst des Jahres 1911 eine Untersuchung begann, um den chemischen Charakter dieses Körpers etwas mehr ins Klare zu bringen. Ein Jahr später, als die Arbeit mit diesen Fragen schon hauptsächlich beendigt war, wurde mir vom Verfasser Dr. S. Burgstaller eine Abhandlung: "Über die Ursache gewisser mit Kobaltlösung erzeugten Mineralfarben"[2] übersandt. Burgstaller hat durch diese Arbeit, wie schon erwähnt,[3] die Richtigkeit einer Hypothese von L. Storch zur Erklärung der Farbe dieser Körper zu beweisen gesucht. Ich kann in diesem Zusammenhang nicht unterlassen, diese Arbeit und deren Ergebnisse etwas näher zu betrachten:

Die genannte Hypothese von Storch — ich habe sie nirgends vom Urheber selbst veröffentlicht finden können — besagt, dass die Färbungen dieser Mineralfarben durch die Bildung fester Lösungen verursacht sind. Das Kobalt soll in diesen, ähnlich wie in den wasserfreien Salzen, in seinen konzentrierten HCl-Lösungen und sonst, wenn es als blaues Komplexion auftritt, bezw. in seinen verdünnten Lösungen, Blau- bezw. Rotfärbung erzeugen.

[1] z. B. G.-K. **5: 1**, S. 571.

[2] Abhandlungen d. Deutschen naturwissenschaftl.-medizin. Vereines f. Böhmen "Lotos" in Prag. **III** (1912), S. 57. Ref. C.-B. **1912: 2**, S. 1523.

[3] S. 49.

Diese Hypothese weist eine sehr grosse Verwandtschaft mit der schon von Rinman[1] aufgestellten und später aufgegebenen auf, nur dass sie nach der Ionenlehre etwas modernisiert ist. Spekulationen derselben Art wie Rinmans lassen sich übrigens auch bei J. Bersch[2] verspüren. Bersch hat einen Versuch gemacht zur Erklärung der blauen und roten Farben von Kobaltsalzlösungen und kommt zu dem Resultate, dass sie bedingt seien durch zwei verschiedene Modifikationen von CoO, eine blaue und eine rote.

Burgstaller beginnt seine Untersuchung mit der Aufstellung einiger Oxydsysteme von einerseits CoO und andererseits verschiedenen anderen Oxyden, die bei Glühung mit CoO gefärbte Produkte liefern. Wird nun von jenen Glühprodukten abgesehen, deren Färbung durch die Entstehung einer chemischen Verbindung oder durch eine rein mechanische Mischung sich erklären lässt, so sollen nur rote, blaue und grüne Substanzen zurückbleiben, also eben solche Körper, deren Farben eben die Farbe des Kobaltions oder Kobaltkomplexions zeigen. Die grüne Farbe besitzen *jene* Farbstoffe, deren eine Komponente ein gelbes Oxyd ist, wie z. B. ZnO(!). Als Beispiele der drei Klassen werden $Co\,O + \overset{\text{(weiss)}}{Mg\,O}$ [rot], $Co\,O + \overset{\text{(weiss)}}{Al_2\,O_3}$ [blau] und $Co\,O + \overset{\text{(gelb in d. Hitze)}}{Zn\,O}$ [grün] angeführt. Abgesehen davon, dass das Beispiel der blauen Farbe unglücklich gewählt ist, weil in diesem Falle nach meinen Untersuchungen eine *Verbindung* vorliegt,[3] scheint es weder bei Storch noch bei Burgstaller Bedenken erweckt zu haben, dass in der einen festen Lösung das Kobalt einmal in einer des komplexen, blauen Ions, einmal des gewöhnlichen, roten Ions analoger Form auf-

[1] Vgl. S. 50.

[2] Sitz. Ber. d. Wiener. Akad. 56: II (1867), S. 724.

[3] Vgl. System $Co\,O + Al_2\,O_3$.

träte. Es dürfte nicht viel Aussicht bestehen, diese Eigentümlichkeiten mit der Theorie von Donnan und Bassett[1] oder von Hantzsch[2] in Übereinstimmung zu bringen. Diese Hypothese, zu deren Vertreter sich Burgstaller gemacht hat, scheint ganz und gar auf diesen Farbenähnlichkeiten zwischen Kobaltsalzlösungen und den genannten Mineralfarbstoffen aufgebaut zu sein. Nicht einmal die sich sogleich erhebenden Fragen und Folgerungen werden von ihr beantwortet. Warum sollte z. B. das ZnO nicht ionisiert sein, ebensowohl wie CoO? ZnO soll vielmehr mit seiner [wahrscheinlich nicht existierenden][3] gelben Modifikation in die feste Lösung eintreten, und um zu erklären, dass diese imaginäre Phase auch bei gewöhnlicher Temperatur in Rinmans Grün beständig wäre, wird angenommen, dass ihr Existenzgebiet in der festen Lösung ausgedehnt wäre.

Es würde zu weit führen, eine eingehende Kritik dieser Arbeit im ganzen hier zu liefern. Im Anschluss an eine Untersuchung über die verschiedenen Temperaturgebiete der Kobaltoxyde[4] stellt B. fest, dass in Rinmans Grün nur zweiwertiges Kobalt vorhanden ist, und darin liegt, soweit ich habe finden können, das einzige einwandfreie Ergebnis der 13 Quartseiten. Seine Rinmans-Grün-Synthesen sind bei etwa 800° C. und ohne Flussmittel ausgeführt worden. Ich habe [vgl. S. 56] die Unmöglichkeit der Erhaltung von homogenen Produkten bei einem solchen Verfahren gezeigt, und in einer genau nach seinen Methoden hergestellten und zur Analyse vorbereiteten Masse habe ich mit dem Mikroskope grosse Mengen von freiem ZnO beobachten können. Die Trennung mit *Ammoniumcarbonatlösung,* die ein Auflösen des Rinmanschen Grüns unter Zurücklassen des vorhandenen CoO-Überschusses bewirken soll, lässt auch

[1] J. chem. Soc. **81** (1902), S. 944.

[2] Z. anorg. Chem. **73** (1912), S. 309.

[3] Vgl. S. 49.

[4] Vgl. System $CoO + Co_2O_3$ und C.-B. **1912: 2**, S. 1525.

viel zu wünschen übrig. Bei allen Kontrollversuchen, die ich mit diesem Lösungsmittel [und mit den von B. angegebenen Konzentrationen und Temperaturen] angestellt habe, ist CoO in Lösung gegangen, und zwar unabhängig von der Darstellungsweise des kristallisierten CoO. In einem Falle hatten sich von *0,5 g CoO,* nach dem Digerieren mit 30 ccm 10 %-iger Ammoniumcarbonatlösung, während etwa 20 Stunden *0,084 g*, also > 16 %, gelöst. — Als Schlussergebnis wird weiter von B. festgestellt, dass Rinmans Grün keine chemische Verbindung ist, sondern eine feste Lösung von CoO in ZnO, deren Konzentration unter den eingehaltenen Bedingungen 7,05 Mol CoO auf 100 Mol ZnO beträgt, d. h. in Gew. % CoO: 6,07, eine Zahl, die zu 5,94 geändert werden muss, wenn man mit ZnO = *81,4* und nicht wie Burgstaller mit ZnO = *85,4* rechnet.

Ich stehe nach dem genauen Lesen der Burgstallerschen Abhandlung nicht an zu behaupten, dass es geradezu ein Zufall und ein Erfolg seiner an durchaus nicht homogenen Substanzen ausgeführten Analysen ist, wenn seine Resultate in dieser Hinsicht rein qualitativ mit den wirklichen Verhältnissen übereinstimmen.

Wie schon erwähnt, waren sie mir indessen bei der Ausführung meiner Untersuchung über Rinmans Grün nicht bekannt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchung.

Zunächst wurden einige Versuche ausgeführt, um Rinmans Grün in fassbarer Form zu erhalten.

Beim Glühen des Oxydgemisches: 1 CoO + 1 ZnO in gewöhnlicher Weise wurde bemerkt, dass der Tiegelinhalt schon bei Rotglut etwas grünlich erschien. Die Masse war dabei

nicht geschmolzen und sah nicht homogen aus. Nach der Abkühlung war die Oberfläche schwarz; das Innere aber war grün bis gelbgrün gefärbt. In der Weissglühhitze kam die grüne Farbe der Substanz schneller zum Vorschein, und wenn die Abkühlung sich in einer CO_2-Atmosphäre abspielte, erschien auch die Oberfläche nach dem Erkalten grün.

Es stellte sich aber bald heraus, dass auf diese Weise, selbst bei der Temperatur von etwa 1300° C. und sehr langer Erhitzung, keine einheitlichen Produkte zu erhalten waren. Die Oxyde und ihr Reaktionsprodukt wurden aber, sowohl in den bei 1100 wie 1300° C. hergestellen Massen, kristallisiert erhalten. Die Kristalle waren jedoch äusserst winzig und schlecht ausgebildet.

Von verschiedenen Flussmitteln, die ich zugesetzt habe, um, wenn möglich, einen vollständigen Verlauf der Reaktion und eine gute Kristallausbildung zu bewirken, erwies sich Kaliumchlorid als das geeignetste. [Mit geschmolzener Borsäure wurde Kobaltborat erhalten und mit Alkalicarbonaten entstanden bei dem Auskochen der Schmelzen grüne Lösungen, vermutlich derselben Art wie diejenigen, welche man beim Auflösen von $Co(OH)_2$ in $NaHCO_3$-Lösung unter Zusatz von H_2O_2 erhält. Mit KCl als Flussmittel konnte aber keine Reaktion mit der Masse nachgewiesen werden.] In den so mit KCl versetzten Massen konnte die Reaktion je nach den Ausgangsproportionen so weit gebracht werden, dass im Glühprodukt nach dem Auswaschen von KCl das Rinmansche Grün entweder rein oder nur mit *einem* der Oxydkomponenten vermengt erschien. Einige Versuche mit verschiedenen chemischen Agentien [HCl, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH, $H_2C_2O_4$, KOH, NH_4OH, NH_4Cl, $(NH_4)_2CO_3$, KCN u. s. w.], um entweder das im Überschuss vorhandene Oxyd oder das Rinmansche Grün selbst auszulösen, zeigten, dass eine Trennung der beiden Substanzen

dadurch nicht möglich war. Eine approximative Bestimmung der spez. Gewichte erwies, dass an eine Trennung nach dieser Methode auch nicht zu denken war.

Dagegen waren die Versuche einer Darstellung von grösseren Rinmans-Grün-Kristallen, die durch Auslesen in irgend einer Weise abgeschieden werden könnten, von einem gewissen Erfolg gekrönt.

Darstellung von Rinmans Grün im Gebläseofen bei etwa 1100° C.

Um zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die grössten und am besten ausgebildeten Kristalle gebildet werden, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt bei ca. 1100° C., teils mit verschiedenen Proportionen der beiden Oxyde, teils mit wechselnden KCl-Mengen. Dabei habe ich mit einer Ausgangsmasse B1 [1 CoO + 1 ZnO] gefunden, dass diese, als sie mit etwa 100 % KCl [also gleiche Teile Reaktionsgemisch und Flussmittel] gemengt wurde, bei der betreffenden Temperatur noch nicht geschmolzen war, und dass nur sehr kleine Kristalle von Rinmans Grün und Kobaltoxydul gebildet wurden. Diese Kriställchen hatten sich indessen oft zusammengeschlossen und wuchsen zusammen mit dem KCl aus dem Tiegel empor als merkwürdigerweise ziemlich gut begrenzte Kristallindividuen von ca. $^1/_2$ ccm Grösse, die jedoch natürlich beim Auskochen sofort zerfielen. Dann wurde dieselbe Masse mit etwa 150 % KCl bei derselben Temperatur während etwa 3 $^1/_2$ Stunden erhitzt und in einer CO_2-Atmosphäre ziemlich langsam abgekühlt. Nach Entfernen des Flussmittels blieb eine dunkelgrüne, etwas mehr grobkristallinische Substanz zurück. Sie bestand aus grösstenteils ziemlich grossen [0,1—1

mm²], wohlbegrenzten Rinmans-Grün-Kristallen, mit einer grossen Zahl von kleinen, roten Kobaltoxydulkristallen vermischt.

Es lag selbstverständlich nahe zu vermuten, dass die roten Kristalle aus Kobaltoxydul bestehen müssten, da sie ein völlig gleiches Aussehen hatten wie die aus der KCl-Schmelze erhaltenen, oben [S. 23] beschriebenen Kristallkörner von CoO. Durch folgendes Verfahren wurde diese Ansicht bestätigt. Eine vom KCl befreite, erstarrte Schmelze, die einen grossen Überschuss an CoO enthielt, wurde mit Essigsäure so lange behandelt, bis alles Rinmans-Grün in Lösung gegangen war. Das stark geglühte CoO ist nämlich freilich auch in Essigsäure etwas löslich, viel weniger aber als Rinmans Grün, das sich leicht auch durch verdünnte Essigsäure in Lösung bringen lässt. Das ungelöst gebliebene wurde bei etwa 50° C. getrocknet und erschien nach dieser Behandlung in der Form der gewöhnlichen kleinen roten Kristalle. Diese wurden von heisser, konzentrierter H_2SO_4 vollständig in Lösung gebracht. Da kein Zn in der Lösung nachgewiesen werden konnte, wurde mit KOH und Bromwasser alles Co als $Co(OH)_3$ gefällt, die Fällung auf ein Schleicher u. Schüll-Filter [Blauband 589] gesammelt und mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und das Oxydgemisch schliesslich in einem H_2-Strom zu metallischem Kobalt reduziert und gewogen.

0,1621 g [in Essigsäure ungelöstes] CoO gaben:
0,1272 g CoO = 78,47 %
Ber. f. CoO: » = 78,66 »
Diff. 0,19 %.

Hieraus geht hervor, dass die roten Kristalle aus Kobaltoxydul bestehen.

Aus der genannten Schmelze [B1] wurden also bei Anwendung von etwa 150 % KCl ziemlich grosse Rinmans-Grün-Kristalle erhalten. Sie waren als hexagonale Tafeln oder Pyra-

miden ausgebildet. Mit den in diesem Falle angewandten Proportionen von Flussmittel und Oxyden konnte also ein gut kristallisierendes Produkt dargestellt werden. Wenn dieselbe Ausgangsmasse mit etwa 250—350 % KCl vermischt wurde, schieden sich die grünen Kristalle hauptsächlich als hexagonale Prismen aus, und als schliesslich der %-Gehalt des Flussmittels 600 % [die 6-fache Menge] oder noch mehr betrug, wurde das Rinmansche Grün in langen und dünnen Nadeln erhalten. Diese Proportionen des Gehaltes an KCl gelten aber für die erwähnten Kristallausbildungen nur für solche Oxydgemische, die auf 1 Mol CoO nicht mehr als 3 Mol ZnO enthalten. Mit steigendem ZnO-Gehalt wächst nämlich sehr rasch die Schwierigkeit, grosse Kristalle zu erhalten.[1] Folgendes Schema stellt die Kristallisationsbedingungen der Schmelzen B 1, B 2 oder B 3 dar:

Etwa 100 % KCl: nur äusserst kleine, schlecht ausgebildete Rinmans-Grün-Kristalle.

Etwa 150—200 % KCl: ziemlich grosse und wohlausgebildete Tafeln und Pyramiden [Figg. 8 u. 9].

Etwa 250—350 % KCl: ziemlich grosse und wohlausgebildete [vorwiegend] Prismen.

> 350 % KCl: ziemlich grosse und wohlausgebildete [ausschliesslich] Nadeln [Fig. 10].

Es liegt auf der Hand, dass die tafelförmigen Kristalle sich am besten zur Abscheidung durch ein Sieb eignen. Die Ausbeute war aber nach einer einzigen Glühung mit ca. 150 % KCl sehr gering, und diese Operation wurde daher mehrmals

[1] Aus einer Schmelze B 5 war es also unmöglich, grosse Kristalle zu bekommen, welche KCl-Mengen auch angewendet wurden.

wiederholt, nämlich unter Ersatz der während der Erhitzung verflüchtigten KCl-Mengen. Die Glühungen dauerten gewöhnlich etwa zwei Stunden, und nach je 2 Glühungen wurde die Masse ausgekocht und die gebildeten grossen Kristalle entfernt. Dann wurde das übrige mit neuen KCl-Mengen versetzt und das Verfahren wiederholt, bis keine grossen Kristalle mehr gebildet wurden. — Es muss betont werden, dass sich die roten CoO-Kristalle bei dieser Behandlung nur äusserst feinkristallinisch abscheiden. Auf dem Siebnetz sollten also nur die *grossen* Rinmans-Grün-Kristalle festgehalten werden. — Leider erwiesen sich aber auch die in dieser Weise dargestellten Rinmans-Grün-Kristalle als nicht ganz frei von CoO-Kristallen. Die grossen Tafeln enthielten nämlich öfters diese als Einschlüsse, welche nicht weggeschafft werden konnten. Diese CoO-Kristalle [Figg. 2, 3 und 4] sind übrigens kristallographisch viel besser ausgebildet als die aus der KCl-CoO Schmelze abgeschiedenen.

Im allgemeinen steht die Entstehung von Einschlüssen nach der Untersuchung von Weyberg[1] vermutlich in Zusammenhang mit den in der Schmelze auftretenden Konzentrationsströmungen, welche wiederum mit den in Schmelzen dieser Art oft eintretenden Erscheinungen: Umhüllung und Saigerung zusammenhängen. Die erstgenannte dieser beiden Ursachen zu Unregelmässigkeiten des Reaktionsverlaufs besteht darin, dass sich die Ausscheidung einer Kristallart in der Weise vollzieht, dass vorher vorhandene Kristalle dabei umschlossen werden und ihr Konzentrationsaustausch mit der Schmelze dadurch also verhindert wird. Die Saigerung bezieht sich auf solche Störungen, die eine Folge ungleichmässiger Verteilung der reagierenden Körper in der Schmelze sind.

[1] Z. Kryst. 36 (1902), S. 53.

Fig. 8.

Tafelförmig ausgebildetes Rinmans-Grün mit Zonenbildung.
Vergrösserung, ca. 60. Grünfilter.

Fig. 9.

Pyramidenförmig ausgebildetes Rinmans-Grün.
Vergrösserung, ca. 60. Gelbfilter.

Fig. 10.

Nadelförmig ausgebildetes Rinmans-Grün.
Vergrösserung, ca. 60. Rotfilter.

Von dem in der beschriebenen Weise dargestellten, von Einschlüssen möglichst freien Material wurden einige aus etwas verschiedenen Ausgangsmassen abgeschiedene Pulver analysiert [vgl. unten]. Die Analysen zeigten, dass die grünen Kristalle keine konstante Zusammensetzung hatten und keiner einfachen chemischen Formel entsprachen. Da somit schon diese vorläufigen Versuche wahrscheinlich machten, dass eine feste Lösung vorlag, so ergab sich auch die Notwendigkeit, die Kristalle aus betreffs der Oxydproportionen möglichst wechselnden Ausgangsmassen darzustellen, um auf diese Weise eine Auskunft über den Umfang des Mischbarkeitsgebiets zu erhalten.

Die eben beschriebene Methode, die sich auf die Abscheidung ziemlich grobkristallinischer Rinmans-Grün-Kristalle gründet, leidet an mehreren Schwächen. Wie erwähnt, liess sich z. B. kein Analysenmaterial darstellen, wenn der Zn O-Gehalt über eine gewisse Grenze [etwa B 3] stieg. Dazu kam noch, dass der Prozess der sukzessiv wiederholten Erhitzungen sehr zeitraubend war und doch nur eine sehr kleine Ausbeute lieferte. So erhielt ich z. B. nach etwa 20 nach einander folgenden Glühungen, die etwa eine Woche in Anspruch nahmen, nur etwa 3 % der berechneten Menge. Diese Darstellungsmethode wurde aus diesen und mehreren anderen Gründen nur ausnahmsweise angewandt, um analysierbare Substanzen zu gewinnen.

Kristallographisches.

Zu kristallographischen Bestimmungen war aber das in der genannten Weise erhaltene Material, seiner Grösse und guten Kristallbegrenzung wegen, sehr geeignet.

Es wurde dabei ermittelt, dass das Rinmans-Grün — genau wie das Zinkoxyd — *positiv hexagonal* kristallisiert. Auf S. 59

wurden die Bedingungen der Entstehung der tafel-, pyramiden-, prismen- oder nadelförmigen Wachstumsform der Rinmans-Grün-Kristalle erörtert. Diese Erscheinungen stehen natürlich in Zusammenhang mit der mit wachsendem KCl-Gehalt der Schmelze abnehmenden Viskosität. Es spielen freilich auch manche anderen Faktoren bei der Kristallausbildung eine grosse Rolle, aber, ohne auf die Theorie von LEHMANN[1] betreffs der Einwirkung von Konzentrationsschwankungen und dadurch bedingten Strömungen in der Masse, oder die BECKE'sche[2] Hypothese einer verschiedenen Lösungsgeschwindigkeit verschiedener, vorkommenden Zonen, die CURIE'sche[3] Kapillartheorie oder die RETGER'schen[4] und VATER'schen[5] Untersuchungen über den Einfluss der Lösungsgenossen einzugehen, lässt sich die Entstehung der verschiedenen Formen am kürzesten und einfachsten dadurch erklären, dass in den verhältnismässig KCl-armen [viskosesten] Schmelzen die 0P-Flächen die grösste Kristallisationsgeschwindigkeit haben, d. h. dass dem Wachstum des Kristalls $\perp$ c-Achse die kleinsten Widerstände dargeboten werden, während dagegen mit steigendem KCl-Gehalt [Verminderung der Viskosität] der Widerstand der Schmelze gegen das Wachstum der ∞ *P*-Flächen, d. h. $\parallel$ c-Achse, stetig verringert wird und also die Prismen und Nadeln gebildet werden. Die pyramidale Wachstumsform nimmt in dieser Hinsicht eine Zwischenstellung ein.

Die Tafeln zeigen öfters eine Zonenstruktur [vgl. Fig. 8]. Es ist bekannt, dass beim Auskristallisieren eines Mischkristalls eine Schichtenbildung sehr oft zum Vorschein kommt. Die notwendige Bedingung ist eine ziemlich schnelle Abkühl-

[1] Molekularphysik. **I**, S. 317.

[2] TSCHERMAKS Mitt. **XI** (1890), S. 418.

[3] Bull. Soc. franç. minér. **VIII** (1885), S. 145.

[4] Vgl. z. B. Z. physik. Chem. **IX** (1892), S. 269 u. 298.

[5] Z. Kryst. **30** (1898), S. 295 u. m. a. Stellen dieser Zeitschrift.

ung, wie es auch der Fall ist bei den aus B 3 abgeschiedenen Schichtkristallen. Ob die Schichten aus Mischkristallen verschiedener Konzentrationen bestehen, oder ob deren Entstehung ein Beispiel der ziemlich gewöhnlichen Erscheinung darbietet, dass in einer Schmelze, innerhalb eines Gebietes von Temperaturschwankungen, die schon ausgeschiedenen Kristalle nicht wieder bei der Temperatursteigerung aufgelöst werden, sondern beim darauffolgenden Sinken der Temperatur als Kristallisationszentra der sich ausscheidenden Kristalle dienen, oder ob das Vorhandensein der Schichten auf diesen beiden Gründen beruht, konnte nicht ermittelt werden.

Häufig sind die Kristalle skelettartig ausgebildet [Figg. 11, 12, 13 und 14], woraus man folgern kann, dass die Kristallisation sehr schnell verlaufen ist. Es ist möglich, dass diese schnelle Ausscheidung der Kristalle mit einer Unterkühlung der Schmelze in Verbindung steht. Derartige Erscheinungen sind besonders in viskosen Schmelzen gar nicht selten.

Darstellung von Rinmans Grün bei etwa 1300° C. im Porzellanofen.

Wenn also die Methode sukzessiv wiederholter Erhitzungen zwar zur Herstellung gut ausgebildeter Kristalle geeignet war, stellte sich doch, wie schon erwähnt, beim vollständigen Durchforschen des Diagramms — von 0 bis 100 % CoO also — die Notwendigkeit eines anderen Verfahrens heraus. Das schon auf S. 18 beschriebene Arbeitsschema wurde deswegen angewandt, und folgende Ausgangsmassen, mit 150 bis mehreren hundert % KCl vermischt, wurden bei etwa 1300° C. erhitzt und äusserst langsam abgekühlt [vgl. S. 12 u. 13]: 20 R, 10 R, R 1, R 3/2, R 3, R 4, R 6, R 7, R 10 und R 20. Dazu kommen noch die Massen, die ohne Zusatz von Fluss geglüht wurden.

Nach sorgfältigem Auswaschen des KCl mit heissem Wasser wurden von den verschiedenen Glühprodukten Pulverpräparate für mikroskopische Zwecke angefertigt. Diese Mikroskoppräparate wurden so bereitet, dass sie nicht nur eine Auskunft über das allgemeine Aussehen der verschiedenen Schmelzen sollten geben können, sondern überdies noch für quantitative Bestimmungen der noch anwesenden Mengen freier Oxyde [vgl. S. 81 ff.] geeignet wären. Die Kristallpartikeln wurden in Canadabalsam auf dem Objektglas eingebettet; beim Auflegen des Deckglases floss aber leicht ein Teil des Präparates über die Kanten hinaus. Dadurch kann bei solchen Substanzen, die nicht homogen sind, sondern freie Mengen von dem einen oder dem anderen Oxyde oder vielleicht von beiden enthalten, bewirkt werden, dass der auf dem Objektglas zurückbleibende Teil die verschiedenen Körner in anderen Proportionen enthält als die ursprüngliche vom Fluss gereinigte Masse. Daher wurden diese wegfliessenden Partikeln auf ein zweites Objektglas gesammelt. Somit gehören zu jeder Schmelze zwei solche Präparate.

Die bei einer Vergrösserung von etwa 800 vorgenommene mikroskopische Untersuchung zeigte, dass die Kristalle ohne Ausnahme äusserst klein und schlecht ausgebildet waren. Keine geradlinige Begrenzung war hier zu finden, sondern alle Körner waren abgerundet, und nur aus ihrem hohen Brechungsindex und ihrem Doppelbrechungsvermögen konnte gefolgert werden, dass sie nicht glasig erstarrt waren. Dass keine grossen und wohlbegrenzten Kristalle unter den hier obwaltenden, sehr günstigen Abkühlungsbedingungen gebildet wurden, lässt sich dadurch erklären, dass sehr grosse Mengen von dem Flussmittel während der langen und heftigen Erhitzung verflüchtigt werden, weshalb also die gebildeten Mischkristalle aus einer ziemlich KCl-armen und also viskosen Schmelze abgeschieden werden.

Fig. 11.

Kristall-skelett aus Rinmans-Grün.

Vergrösserung, ca. 60. Orangefilter.

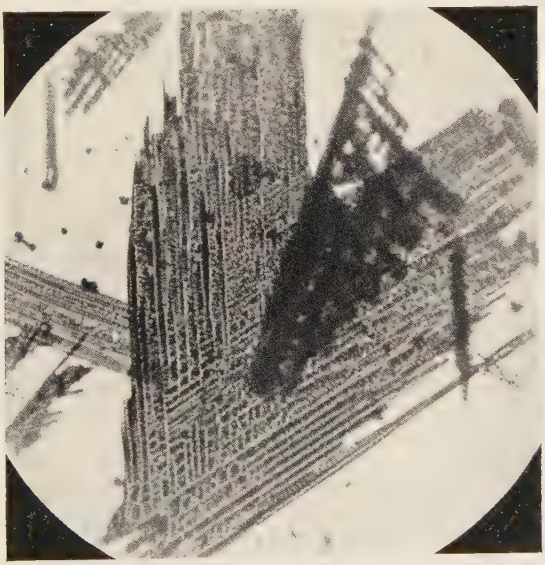


Fig. 12.

Kristall-skelett aus Rinmans-Grün.

Vergrösserung, ca. 60. Gelbfilter.

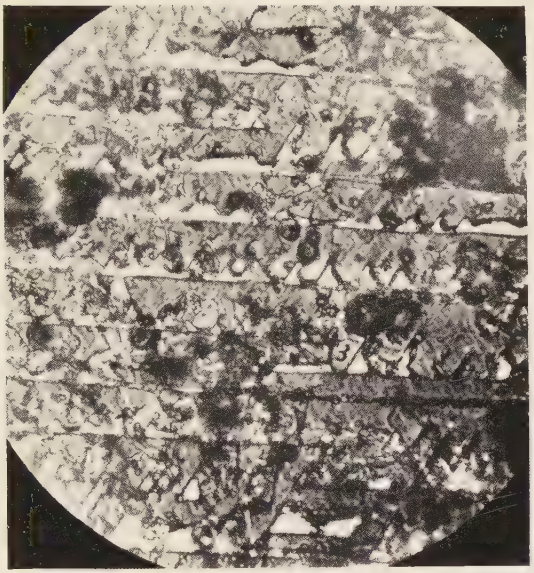


Fig. 13.

Kristall-skelett aus Rinmans-Grün.

Vergrösserung ca. 60. Gelbfilter.

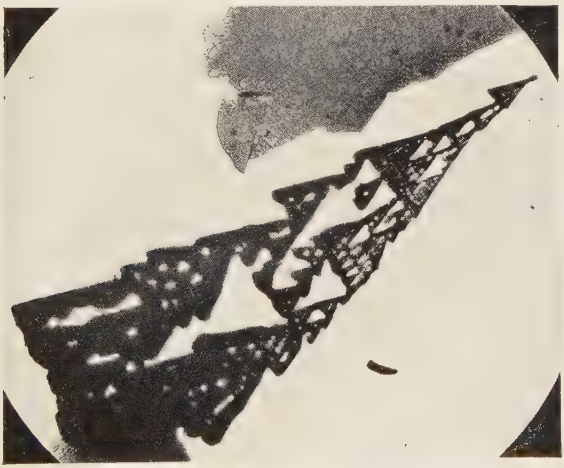


Fig. 14.

Kristall-skelett aus Rinmans-Grün.

Vergrösserung, ca. 60. Rotfilter.

Über den Reinheitsgrad der Präparate und die Bestimmung der Beimengungen.

Mit Ausnahme von Massen mit einem CoO-Gehalt > R 3/2 [2 CoO + 3 ZnO] erwiesen sich alle mit KCl versetzten Massen nach der sehr genauen mikroskopischen Untersuchung als fast einheitlich. Nur eine R 3/2 enthielt > 0,5 % von einer der Oxydkomponenten. Die mit KCl nicht versetzten Massen, z. B. R 3: a und R 5: a, waren viel stärker verunreinigt und zwar durch beide Komponenten [vgl. Tab. S. 96]. Diese wurden natürlich für analytische Zwecke nicht angewandt. Ich habe schon gezeigt, dass die Siebmethode kein völlig homogenes Rinmansches Grün, der Einschlüsse von CoO-Kristallen wegen, liefern konnte. Auch nach dem letztbeschriebenen Verfahren ist es aber unmöglich, kleine Mengen von Beimengungen zu vermeiden. Die Substanzen sollten wohl qualitativ fast gleich gute Auskünfte betreffs des Mischkristallgebietes geben, für *genaue* Analysen der Mischkristalle selbst sind sie aber nicht ohne weiteres geeignet.

Teils um genauere Analysenwerte zu bekommen, teils um ein in der Petrographie öfters angewandtes Verfahren zur Ermittelung der Prozentzahlen der verschiedenen vorhandenen Mineralien auch auf Präparate, die bei starken Vergrösserungen beobachtet werden müssen, zu prüfen, bediente ich mich bei der Beimengungsberechnung meiner Präparate der folgenden zuerst von Delesse[1] angegebenen und später von Rosival[2] weiter ausgearbeiteten und vereinfachten Methode: In einem Präparate [Pulver- oder Schliff-] wird das zu analysierende Material möglichst gleichmässig und in gleichen Körnern verteilt. Darauf wird makro- oder mikroskopisch die Anzahl Skalen-

[1] Compt. rend. **25** (1847), S. 544.

[2] Verhandl. geol. Reichsanst. **1898**, S. 143.

teile festgestellt, die jedem der Bestandteile zukommt. Diese Zahl wird unter Voraussetzung einer gleichmässigen Verteilung der Bestandteile dem Volumen der betreffenden Substanz proportional gesetzt. Kennt man weiter das spezifische Gewicht der Gesamtmenge $[S]$ und jedes einzelnen Bestandteils $[S_A, S_B$, und $S_C]$, so ist es leicht, vom Volumprozent zu Gewichtsprozent überzugehen. Wird also eine grosse Zahl von Skalenteilen bestimmt, und nehmen die Bestandteile A [z. B. freies CoO], B [Rinmans Grün] und C [freies ZnO] bezw. a, b und c solcher Skalenteile in Anspruch, so hat man eine "Mengenindicatrix" von $a + b + c$, und wenn das Gesamtvolumen des in dem Präparate vorhandenen Pulvers mit V bezeichnet wird, so bedeutet:

$\frac{a}{a+b+c} V$ den Volumeninhalt von A,

$\frac{b}{a+b+c} V$ „ „ „ B u. s. w.

Also ist:

$$\frac{a}{a+b+c} V . S_A + \frac{b}{a+b+c} V . S_B + \frac{c}{a+b+c} V . S_C = V . S,$$

also

$\frac{a}{a+b+c} 100 =$ *Volum*prozent A,

$\frac{b}{a+b+c} 100 =$ „ B,

$\frac{c}{a+b+c} 100 =$ „ C und weiter

$\frac{a}{a+b+c} 100 \frac{S_A}{S} =$ *Gewichts*prozent A u. s. w.

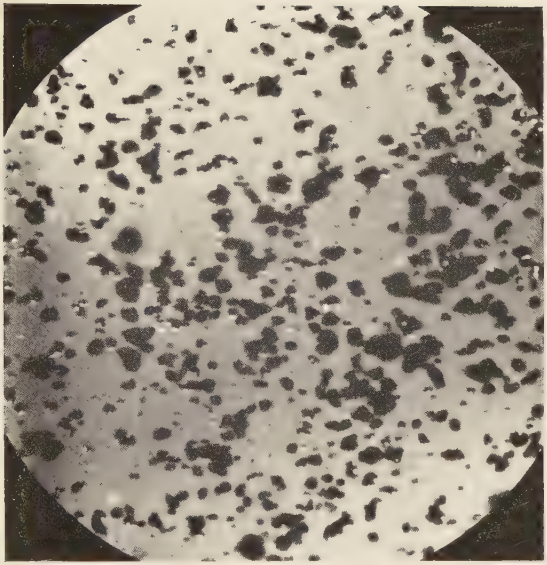


Fig. 15.

Präparat aus mit CoO vermischtem Rinmans-Grün für die Beimengungsberechnung. Die *weissen* Körner bestehen aus CoO, dessen Gehalt aber in diesem Präparate, der Anschaulichkeit wegen, viel grösser ist als in den Analyse-präparaten.

Vergrösserung, ca. 600. Rotfilter.

Also ist *Gewichts*-% z. B. von A = *Volum*-% $A \cdot \frac{S_A}{S}$.

Entspricht nun die Mengenindicatrix $[a + b + c]$ einer grossen Zahl [in den vorliegenden Analysen betrug sie 4000—10000 Skalenteile], und wird das Präparat so gleichförmig wie möglich gemacht, so wird die Genauigkeit der Methode gross genug, um die Resultate dieser Berechnung direkt mit denen der chemischen Analyse kombinieren zu können. Was die theoretische Seite des beschriebenen Verfahrens betrifft, so verweise ich auf die ebengenannte Originalabhandlung.[1]

Die Grösse der zu zählenden Kristallkörner wechselt zwischen 0,5—10 Skalenteilen auf der Okularmikrometerskala. Alle Bestimmungen sind mit einem Zeiss-Mikroskop bei einer Vergrösserung von etwa 800 ausgeführt worden, und zwar so, dass der Schliff in drei bis vier verschiedenen Teilen [1, 2, 3, 4, vgl. S. 68] je in zwei [α und β in d. Tab. S. 80] gegeneinander senkrechten Richtungen überfahren wird.

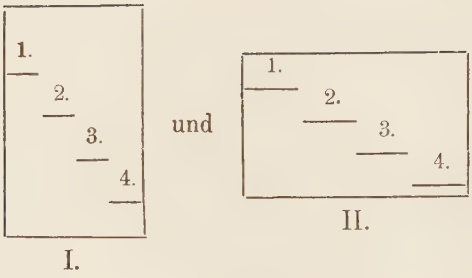
Fig. 15 stellt ein solches Präparat dar. Die weissen Partien sind die roten CoO-Kristalle, und die schwarzen stellen die Rinmans-Grün-Kristalle dar. Die Menge der beigemengten CoO-Kristalle ist aber hier der Anschaulichkeit wegen viel grösser als in den Präparaten für analytische Zwecke. Die folgende Tabelle, die sich nur auf *ein* Präparat bezieht zeigt, dass die Methode zwar einfach ist, aber doch viel Arbeit erheischt.

Erklärung der Bezeichnungen in der Tabelle.

CoO = Gehalt an Kobaltoxydulkristallen des Präparats.
R. G.= » » Rinmans-Grün-Kristallen » »
Die Zahlen bedeuten die gerechneten Skalenteile jedes einzelnen Kristalles auf der Okularmikrometerskala.

---

[1] A. a. O., S. 144—147.



bedeuten die vier Stellen der zwei gegeneinander senkrechten Richtungen, an denen das Präparat durchgezählt worden ist.

Das vorliegende Präparat enthielt kein Zinkoxyd.

CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G
I.			6,0		5,0		12,0		6,0
			3,0		7,8		2,8		3,0
1.			4,0		2,0		3,0		5,0
			12,0		5,0		3,4	2,8	21,5
4,0	45,0		5,0		2,0		2,0		3,0
	2,0		7,0		14,0		3,8		1,0
	2,3		8,0		4,0		4,5		4,0
	1,2		2,0		6,0		9,0		3,0
	3,5		4,0		12,0		7,0		2,4
	6,0	5,8	6,0		5,4		3,0		4,0
	1,3		2,0		7,8		2,0		1,0
	3,8		2,5		4,0		3,0		3,5
	1,8		2,0		5,5		1,4		2,0
	1,2		3,0		4,0		2,0		1,2
	16,0		1,5		4,0		4,0		5,0
	3,0		7,5		1,5		5,5		4,0
	2,5		1,5		10,5		1,8		2,9
	7,4		3,0	0,8	23,5		2,4		2,0
	3,0		5,0		2,5		8,0		4,0
	3,0		6,2		7,5		3,0		1,5
	4,2		1,8		10,5		4,0		2,0

CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.
	1,0		9,0		1,6		2,0		3,4
	1,5		4,0		3,0		1,2		5,6
	2,0		11,6		1,5		1,0		5,8
	1,0		7,0		2,0		2,5		1,4
	2,0	4,0	1,0		2,5		1,2		4,6
	3,0		3,0		1,8		9,2		1,0
	5,0		5,5		9,0		0,8		4,0
	4,0		1,8		2,3		2,3		1,0
	2,0		4,5		3,5		3,8		8,3
	1,2		5,0		2,0		3,7		1,7
	2,2		10,5		0,4		2,3		1,5
	3,0		5,3		1,0		2,1		1,4
	5,0		4,8		2,5		3,0		2,0
	2,0		2,4		4,0		4,0		2,0
	1,0		2,0		10,0		6,4		5,0
	6,0		8,3		3,5		2,1	2,5	6,0
	1,5		29,0		3,2		6,4		2,8
	6,0		2,0		3,8		2,0		3,0
	2,0		2,8		9,0		2,3		3,2
	4,8		1,0		2,2		1,8		5,0
	2,4		4,3		3,0		6,5		1,8
	1,8		0,7		3,2		1,5		1,5
	4,0		1,5		2,8		2,5		2,1
	2,0		2,0		3,0		1,8		2,4
	6,5		3,8		1,5		4,0		2,8
	4,0		10,0		8,3		18,4		4,5
	6,8		3,3		4,7		2,5		3,0
	4,5		2,5		2,5		2,6		9,5
	1,5		2,8		1,2		1,2		0,8
	3,0		3,2		3,0		1,0		4,2
	3,5		5,5		1,8		2,4		5,4
	4,0		2,0		4,5		0,5		1,1
	6,4		2,4		2,5		5,2		2,0
	1,0		3,0		1,8		13,8		3,9
	2,2		10,0		3,2		4,0		5,0

CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.
	5,9		1,5		5,8		3,0		3,3
	2,5		0,7		4,5		16,5		1,5
	4,2		1,3		3,0		1,0		1,5
	4,0	1,4	1,2		4,2		5,2		6,8
	2,8		6,0		2,8		0,8		5,0
	1,2		3,0		3,0		2,0		3,0
	1,5		8,2		5,1		1,5	1,4	3,5
	1,5		0,8		1,9		6,5	2,8	2,0
	7,3		7,2		1,5		2,0		2,4
	0,5		3,3		5,8		2,0		8,0
	5,2		1,0		1,2		1,7		2,8
	7,8		2,7		4,0		3,1		1,0
	2,2		2,3		2,0		2,8		5,7
	2,0		2,4		5,5		1,2		11,1
	2,0		5,2		1,0		4,2		10,0
	2,8		3,8		1,2		2,0		5,0
	5,5		4,0		3,0		13,2		3,2
	3,0		1,5		1,8		1,2		4,8
	1,8		1,4	2.			8,5		1,2
	9,2		2,0				1,5		1,5
	7,8		4,1		4,0		4,0		10,0
	1,7		3,4		8,2		4,2		5,6
	3,0		4,5		1,8		5,1		5,8
	3,2		3,5		2,0		2,9		2,5
	4,8		5,4		3,3		7,0		4,4
	2,0		4,2		1,7		0,8		2,0
	1,5		3,8		2,0		6,2		1,4
	3,5		2,5		1,5		5,4		5,2
	1,2		2,0		4,0		2,6		6,8
	3,0		5,2		1,0		3,0		1,0
	1,2		6,6		1,8		1,0		3,8
	2,5		0,5		6,5		1,5		3,0
	4,8		5,4		2,0		4,0		6,8
	6,8		2,6		2,4		1,0		7,2
	4,0		2,2		1,1		4,4		2,0

CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.
	6,4		6,8		11,2		4,0		3,0
	5,0		4,8		1,8		1,2		7,5
	4,5		5,0		3,5		4,0		5,2
	2,4		10,0		7,5		1,8		2,8
	1,8		2,5		3,2		1,2		4,3
	1,7		1,5		11,5		5,8		5,7
	5,5		1,0		3,0		1,0		3,5
	5,0		3,0		1,0		3,8		5,2
	2,8		3,0		5,5		4,0		5,5
	1,5		3,5		2,5		5,5		8,2
	11,0		12,0		4,5		8,0		6,8
	7,0		2,8		1,0		2,3		1,7
	1,8		1,0		2,0		1,7		8,0
	9,8		2,0		2,2		2,4		24,0
	2,8		4,5		6,3		4,0		7,5
	1,5		3,5		1,8		1,5		1,0
	3,0		1,1		2,0		2,0		3,2
	4,0		1,5		2,7		1,8		3,5
	4,5		1,8		4,5		2,0		3,0
	2,3		1,8		4,5		1,2		4,2
	2,8		1,8		1,8		1,4		3,1
	4,5		3,3		6,2		1,0		1,2
	5,0		3,5	3.			1,0		3,8
	1,2		1,5				5,4		10,0
	2,8		1,2		9,2		5,1		2,0
	1,8		2,0		23,8		1,0		1,9
	3,2		4,2		4,0		6,8		0,9
	3,3		4,0		1,5		2,4		3,0
6,0	4,0		3,0		2,5		4,5		4,2
5,0	1,5		4,5		13,5		1,2		0,8
	2,4		1,2		3,8		5,2		1,8
	1,5		1,0		3,2		3,0		11,5
	5,0		2,3		1,8		2,0		3,0
	6,5		2,2		4,3		6,5		3,3
	2,5		7,0		7,7		3,5		4,0

CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.
	3,0		2,3		2,4		1,5		1,7
	9,2		2,2		7,8		1,5		1,5
	1,5		9,5		1,0		2,2		1,5
	7,8		1,0		4,0		2,0		1,2
	3,0	3,4	6,0		3,5		7,2		2,8
	12,2		5,4		2,2		1,8		9,0
	3,3		4,2		7,8		8,6		1,2
	11,2		5,2		3,5		0,4		3,1
	1,8		8,5		3,0		6,0		4,9
	1,2		4,0		3,7		5,3		1,5
	7,0		3,5		8,2		1,7		5,0
	1,5		9,2		10,8		3,2		4,8
	9,2		4,2		5,0		4,6		3,2
	0,8		7,8		2,1		5,8		4,8
	4,0		3,5		4,1		1,5		4,0
	6,5		1,5		3,0		1,0		3,6
	6,2		1,2		1,8		4,5		9,0
	2,2		1,0		3,0		22,5	2,0	4,2
	0,8		2,3		5,2		3,0		0,8
	3,0		8,2		4,0		6,0		2,0
	5,9		1,5		1,4		5,2		17,2
	11,4		2,5		1,5		1,6		6,8
	6,0		3,0		26,2		6,5		2,5
4.			6,5		5,0		1,2		4,2
			4,2		5,3		1,4		1,8
1,0	1,0		1,8		2,1		1,4		7,5
	1,5		1,0		1,0		1,5		3,2
	8,2		1,5		1,4		4,0		5,0
	1,4		2,0		2,8		5,5		2,2
	5,0		10,0	6,5	2,5		3,0		9,0
	1,5		2,3		2,4		3,6		1,8
	2,0		2,2		2,2		7,5		5,2
	3,2		2,7		2,8		1,8		2,8
	2,8		7,5		8,0		2,0		3,5
	1,5		1,0		2,8		6,0		6,8

CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.
	6,5		2,0		3,7		7 8		6,3
	4,0		5,0		2,2		3,8		1,0
	1,2		4,2		3,8		4,2		15,5
	1,5		1,8		1,0		1,0		2,4
	1,4		4,0		1,8		8,8		6,0
	2,8		1,5		1,5		3,2		2,8
	4,2		1,8		2,0		1,5		2,2
	3,3		6,2		7,5		1,4		4,0
	2,9		6,8		2,5		10,5		3,2
	6,0		3,3		8,5		1,2		2,3
	2,0		1,7		4,4		14,0		6,5
	5,0		1,0		9,8		1,0		12,5
	1,8		2,0		2,0		3,5		2,5
	8,5		5,0		2,8		3,8		3,0
	5,5		3,0		2,2		1,2		8,2
	1,2		3,8		27,8		2,2		2,3
	4,5		2,0		1,0		2,8		2,0
	1,5		8,5		1,2		5,0		5,2
	2,5		1,4		3,5		5,0		3,8
	5,2		4,8		8,8		1,5	II.	
	1,0		3,2		9,8		2,2		
	2,0		1,5		15,2		4,5	1.	
	2,0		2,2		2,0		3,0		
	1,5		2,5		4,8		2,8		2,0
	9,0		7,3		2,7		1,2		6,0
	4,0		14,5		6,0		3,4		9,4
	1,5		4,0		13,0		2,0		5,0
	5,5		4,0	12,0	2,0		4,0		4,2
	3,8		5,2		4,5		4,8		5,6
	11,2		2,6		7,5		4,5		5,5
	0,0		6,0		7,5		5,2		7,5
	6,5		12,3		3,2		2,0		11,0
	1,2		1,2		2,8		3,5		14,5
	10,0		2,5		4,8		4,0		1,2
	7,5		4,8		1,2		7,2		3,3

CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.
	3,8		1,6		3,0		8,2		4,8
	2,0		7,5		3,7		5,1		3,0
	3,0		2,0		1,7		2,0	2.	
	4,5		3,2		1,0		3,0		
	3,5		3,0		1,7		2,2	4,0	6,5
	0,5		7,2		3,2		3,0	2,0	1,0
	6,0		3,2		3,0		1,2		6,2
	4,5		8,8		5,2		1,2		3,2
	2,0		7,8		1,9		3,0		6,3
	3,0		4,2		3,9		7,2		5,8
	2,2		2,8		1,1		2,2		2,0
	6,0	1,5	11,0		1,2		2,8		1,5
	6,0		8,8		3,0		3,8		1,2
	3,2		1,0		4,8		4,2		2,5
	1,0		2,4		1,5		1,0		3,2
	3,2		6,0		5,0		8,9		8,8
	6,6		2,3		0,8		2,9		7,0
	1,5		4,5		3,3		2,0		2,0
	5,5		2,2		3,0		7,4		3,2
	2,0		6,0		1,4		3,9		1,0
	5,2		2,3		6,8		2,1		2,2
	3,6		1,0		3,2		3,5		1,0
	3,0		4,8		1,8		3,0		1,5
	8,2		4,2		2,9		3,5		1,5
	5,3		2,0		1,0		4,8		3,5
	2,8		2,1		2,5		6,2		3,5
	4,2		4,9		8,0		10,0		1,0
	1,6		3,8		1,2		1,5		2,2
	3,0		4,7		5,8		1,4		2,0
	5,5		2,8		2,0		5,2		1,2
	4,0		10,4		1,5		4,5		2,5
	1,0		3,0		9,2		2,8		3,8
	3,0		3,5	3,8	5,0		2,4		2,2
	2,3		1,8		1,0		2,8		4,8
	2,4		3,4		9,2		2,2		1,0

CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.
	2,0		8,1		5,2		2,0		2,0
	4,5		1,9		3,8		5,0		5,8
	9,3		2,5		6,0		4,5		4,5
	4,2	2,4	3,0		1,0		3,8		5,3
	8,0		3,3		2,4		4,2		6,1
	9,2		10,5		5,2		1,5		2,2
	1,8		2,1		1,2		1,8		2,9
	2,2		2,3		2,3		1,2		4,1
	3,8		3,3		14,5		10,0		7,0
	7,2		3,9		6,2		4,3		5,1
	12,5		1,1		6,8		2,2		5,3
	2,2		6,0		3,2		1,0	2,2	3,9
	1,5		1,5		1,5		2,5		4,1
	2,8		6,1		16,0		3,2		3,3
	1,2		4,7		1,0		3,0		2,8
	3,5		5,0		3,1		2,5		3,5
	5,0		1,5		1,2		7,2		3,8
	3,0		1,4		2,1		6,0		6,0
	2,7		3,2		1,9		3,5		1,4
	1,2		4,8		2,1		2,5		5,0
	4,1		4,0		2,8		2,0		7,0
	20,4		2,0		2,2		3,5		3,4
	4,2		2,8		7,0		3,0		2,8
	1,8		2,0		3,0		4,5		1,8
	3,8		4,3		5,3		2,8		5,0
	1,2		5,2		17,1		14,2		7,5
	10,0		7,2	3,0	1,5		3,5		6,0
	9,1		2,8		5,8		8,5		6,3
	1,9		2,0		8,0		4,0		2,0
	2,5		4,0		1,1		2,5		9,9
	4,0		1,8		10,7		2,5		6,1
	1,8		6,3		1,0		1,0		2,8
	4,9		6,1		4,5		6,2		4,0
	1,1		2,1		2,3		2,6		2,0
	1,4		1,8		3,3		5,2		4,8

CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.
	4,0		3,8		5,1		4,1		3,0
	4,9		5,0		2,0		7,8		3,0
	10,1		9,0		1,5		6,9	3,0	2,0
	4,0		3,0		2,5		4,1		1,5
	1,5		2,8		4,9		3,5		1,0
	5,0		2,9		8,0		8,4		8,9
	2,9		3,1		4,1		3,4		1,5
	5,1		6,5		4,9		3,5		4,1
	6,0		2,3		4,0		2,2		4,0
	1,0		4,0		3,1		2,2		3,9
	3,0		5,2		4,4		1,5		2,1
	7,0		2,2		3,5		3,5		3,9
	8,8		6,0		1,5		9,0		5,1
	20,5		4,1		1,2		0,9		14,0
	7,0		2,7		1,0		5,0		2,9
	7,5	3.			5,0		7,1		3,5
	2,1				2,5		1,0		1,1
	7,9	1,5	8,9		16,5		7,5		3,9
	4,8		3,1	2,0	2,5		5,4		6,1
	7,5		4,0	1,4	4,0		18,9		6,0
	3,0		2,8		9,5		11,0		4,8
	9,4		3,0		5,5		2,1		13,0
	1,6		3,3		3,5		4,0		1,5
	4,9		5,5		6,0		11,5		2,9
	6,9		3,9		4,4		3,8		6,5
	2,1		7,1		1,9		5,9		4,1
	1,0		3,4		5,1		2,4		15,1
	2,0		6,5		10,5		10,1		5,9
	6,4		2,5		3,0		2,5		4,4
	3,9		3,8		8,0		2,3		5,0
	3,1		4,2		4,5		15,0		7,1
4,0	1,2		2,5		8,9		4,0		3,5
	11,4		1,5		3,1		2,4		2,9
	7,8		3,2		18,9		4,5		3,1
	3,5		5,9		10,0		10,0		5,5

CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.
	9,0		2,5		2,0		3,1		
	5,0		2,0		3,0		6,2	4.	
	4,4		6,0		4,1		5,8	2,0	1,8
	5,1		6,5		1,4		5,0		5,0
	3,0		2,0		3,9		4,1		3,5
	6,9		5,9		5,1		3,9		14,0
	2,5		2,7		4,5		2,6		2,5
	6,1		7,1		2,5		3,5		3,0
	8,0		5,0		4,0		2,4		2,5
	3,0		1,4		3,0		5,0		2,5
	4,0		4,0		1,4		5,5		2,8
	5,5		6,9		14,2		3,0		7,2
	6,5		5,1		3,4		1,4		3,8
	10,1		8,0		1,9		7,0	2,3	1,5
	8,9		3,5		7,9		3,8		8,5
	2,0		8,0		3,2		5,2		1,8
	4,0		4,7		4,0		6,8		6,0
	2,5		7,5		6,9		2,2		5,3
	4,5		5,5		3,6		2,0		2,5
	6,1		1,0		5,8		2,5		2,5
	10,9		2,5		5,0		1,2		9,0
	5,5		2,4		2,0		1,5		4,2
6,8	5,9		2,0		9,0		10,2		3,6
2,0	4,1		7,9		6,1		1,2		0,4
	2,0		11,5		1,9		1,3		3,0
	4,8		8,1		3,9		8,5		5,0
	6,5		1,9		5,3		1,2		2,5
	1,4		5,0		3,5		1,0		3,5
	8,5		4,1		5,0		2,2		1,7
	3,0		8,0		3,5		8,8		1,0
	4,5		1,6		4,5		4,4		5,8
	2,1		3,9		2,5		3,6		1,4
	1,5		7,8		3,0		8,0		8,0
	5,9		7,2		1,0		1,8		2,0
	4,3		3,5		4,4				1,8

CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.
	3,3		1,5		2,6		2,0		3,0
	3,0		3,5		3,2		1,5		11,5
	1,8		6,5		5,8		1,5		6,0
	9,8		2,0		9,8		4,0		2,4
	3,4		6,5		6,2		1,6		2,4
	3,0		2,5		4,5		1,4		5,2
	5,5		5,0		3,0		0,9		1,2
	4,5		8,0		13,0		0,1		2,8
	3,9		2,0		6,5		1,7		3,5
	0,6		1,8		11,0		1,3		2,5
	2,0		3,5		4,5		15,4		2,5
	3,4		3,0		4,5		1,2		4,3
	1,4		15,4		14,5		1,8		3,7
	8,2		2,4		1,2		1,0		5,5
	4,4		3,5		5,5		1,8		4,0
	3,6		8,1		4,0		3,0		3,4
	3,8		1,0		4,0		4,3		2,0
	1,0		5,3		11,2		5,2		1,0
	4,5		7,9		5,8		3,5		8,0
2,2	3,0		2,5		3,0		2,0	2,0	3,0
1,2	2,8		2,8		7,5		3,6		4,0
	7,0		3,5		2,0		3,4		2,0
	10,0		5,5		1,2		3,5		2,5
	6,6		7,9		3,4	2,8	2,3		2,6
	2,8	3,0	5,1		3,2		1,7		2,4
	2,0		5,9		3,0		3,5		1,0
	1,5		10,1		13,5		2,5		2,7
	6,3		5,5		2,5		3,4		1,5
	11,0		1,5		7,0		4,3		3,7
	2,5		3,0		1,0		3,7		3,3
	1,5		6,0		5,8		1,0		2,7
	4,8		12,0		2,2		2,0		3,0
	10,2		1,0		2,1		1,2		9,2
	2,4		3,5		0,9		5,4		8,3
	4,0		3,8		1,9		1,2		2,0

CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.	CoO.	R. G.
	3,0		1,5		3,3		3,8		3,5
	1,7		14,2		2,0		6,2		4,2
	1,3		1,1		3,2		16,8		0,3
	1,5		1,7						

Diese Tabelle zeigt also zahlenmässig den Reinheitsgrad eines zur Analyse vorbereiteten Materials.

Die folgenden Tabellen [S. 80—81] werden angeführt, um den Einfluss des Flussmittels auf die Vollständigkeit des Reaktionsverlaufs zu zeigen.

Zu dem Zwecke diesen Einfluss zu studieren wurde nämlich eine Ausgangsmasse B 3 : a in zwei gleiche Teile [**I** und **II**] geteilt. Zu **I** [Tab. I] wurde etwa 150 % KCl gesetzt; zu **II** [Tab. II] aber kein Flussmittel. Beide wurden darauf unter vollständig gleichen Bedingungen bei etwa 1100° C. nacheinander dreimal erhitzt. Zwischen jeder Erhitzung wurde gut gemischt und, was **I** betrifft, auch neue Mengen KCl statt der verflüchtigten zugesetzt. Nachdem **I** vom Fluss befreit war, wurden von beiden Pulverpräparate angefertigt. Die Resultate der Homogenitätsprüfung werden durch die Tabellen veranschaulicht.

Das Zeichen Σ vor der Kristallart bedeutet, dass die nachfolgende Ziffer sich auf die ganze Menge gezählter Skalenteile bezieht, z. B. ΣM = 9182,8 = die Mengenindicatrix, also die totale Summe der Zahlen, die in verschiedenen Zählrichtungen des Präparats erhalten worden sind. Betreffs der Bedeutung von α und β und der Ziffern der ersten Vertikalkolumne vgl. S. 67.

In **II** sind also noch ziemlich beträchtliche Mengen von beiden Oxyden zugegen, während in **I** nur das überschüssige CoO vorhanden ist.

I.

		R. G.	CoO.	M.	% CoO.	Total Σ.
α	1	1420,3	47,4	1467,7	3,23	$\Sigma_{(\alpha+\beta)}$ CoO = 497,3
	2	1441,1	101,0	1542,1	6,55	$\Sigma_{(\alpha+\beta)}$ ZnO = 0,0
	3	1547,8	95,2	1643,0	5,79	$\Sigma_{(\alpha+\beta)}$ M = 9182,8
β	1	1430,2	90,8	1521,0	5,97	**Vol. % CoO = 5,42**
	2	1437,5	83,9	1521,4	5,52	» » **ZnO = 0,00**
	3	1408,6	79,0	1487,6	5,32	» » **R. G. = 94,58**

II.

		R. G.	CoO.	ZnO.	M.	% CoO.	% ZnO.	Total Σ.
α	1	692,8	58,0	83,4	834,2	6,95	10,00	$\Sigma_{(\alpha+\beta)}$ CoO = 348,7
	2	834,9	84,2	61,2	980,3	8,59	6,24	$\Sigma_{(\alpha+\beta)}$ ZnO = 413,1
	3	676,9	61,9	37,0	775,8	7,98	4,77	$\Sigma_{(\alpha+\beta)}$ M = 5362,6
β	1	810,0	42,4	66,2	918,6	4,62	7,21	**Vol. % CoO = 6,50**
	2	793,7	62,2	62,7	918,6	6,77	6,83	» » **ZnO = 7,70**
	3	792,5	40,0	102,6	935,1	4,28	10,97	» » **R. G. = 85,80**

Die bei etwa 1300° C. dargestellten Massen zeigen ein völlig analoges Verhalten, obgleich natürlich der langen und starken Erhitzung wegen die Mengen von freien Oxyden in der flussfreien Masse nicht so gross sind.

Für R 3 wurden folgende Resultate erhalten:

I. [*Mit etwa 150 % KCl.*]

Σ M	= 6130,9		
„ CoO	= 0,0	woraus: Volumproz. CoO	= **0,00**
„ ZnO	= 22,3	„ ZnO	= **0,36**
„ R. G.	= 6108,6	„ R. G.	= 99,64
			100,00.

II. [*Ohne KCl-Zusatz.*]

Σ M	= 5270,2		
„ CoO	= 67,7	woraus: Volumproz. CoO	= **1,29**
„ ZnO	= 93,0	„ ZnO	= **1,77**
„ R. G.	= 5109,5	„ R. G.	= 96,94
			100,00.

Analysensubstanzen, die bei ca. 1300° C. im Porzellanofen dargestellt worden sind.

Den Glühprodukten aus 20 R, 10 R und R 1 ist in abnehmenden Mengen soviel CoO beigemengt, dass keine Analysen vorgenommen werden können. Den vorhandenen Proportionen von CoO- und Rinmans-Grün-Kristallen und der Farbe der grünen Kristalle nach zu schliessen, kristallisiert wahrscheinlich aus diesen Schmelzen ein Rinmans-Grün von derselben Zusammensetzung wie das aus R 3/2 erhaltene. Die Resultate der Beimengungsberechnung der übrigen Glühprodukte sind in folgenden Tabellen zusammengestellt worden:

R 3/2.

Σ M	= 5352,6		
„ CoO	= 0,0	woraus: Volumproz. CoO	= 0,00
„ ZnO	= 71,1	„ ZnO	= 1,33
„ R. G.	= 5281,5	„ R. G.	= 98,67
			100,00.

R 3.

Σ M	= 6130,9			
„ CoO	= 0,0	woraus: Volumproz.	CoO	= 0,00
„ ZnO	= 22,3	„	ZnO	= 0,36
„ R. G.	= 6108,6	„	R. G.	= 99,64
				100,00.

R 4.

Σ M	= 5599,7			
„ CoO	= 18,3	woraus: Volumproz.	CoO	= 0,33
„ ZnO	= 27,7	„	ZnO	= 0,49
„ R. G.	= 5553,7	„	R. G.	= 99,18
				100,00.

R 6.

Σ M	= 3934,6			
„ CoO	= 0,0	woraus: Volumproz.	CoO	= 0,00
„ ZnO	= 10,5	„	ZnO	= 0,27
„ R. G.	= 3924,1	„	R. G.	= 99,73
				100,00.

R 7.

Σ M	= 8549,9			
„ CoO	= 0,0	woraus: Volumproz.	CoO	= 0,00
„ ZnO	= 9,5	„	ZnO	= 0,11
„ R. G.	= 8540,4	„	R. G.	= 99,89
				100,00.

R 10 und **R 20** waren vollständig homogen.

Analysensubstanzen, die bei ca. 1100° C. im Gebläseofen dargestellt worden sind.

Von diesen sind nur aus B 3:1 und B 3:2 grosse Rinmans-Grün-Kristalle durch Anwendung der Siebmethode hergestellt worden. Der Einschlüsse wegen müssen aber auch diese Substanzen nach dem Pulverisieren der Beimengungsberechnung unterzogen werden. Aus B 5, B 10 und B 20 konnte, wie erwähnt, des grossen ZnO-Gehalts halber kein grobkristallinisches Material erhalten werden; die Glühprodukte dieser Massen wurden also genau wie die R-Schmelzen behandelt. Die Versuche haben gezeigt, dass bei 1100° C. keine CoO-reicheren Mischkristalle als die aus B 3 dargestellten zu erhalten waren. Solche Schmelzen wie 20 B, 10 B, B 1 und B 2 gaben nämlich als Glühprodukt ein Gemisch von Rinmans Grün und eine dem Gehalt der Ausgangsmasse an CoO entsprechende Menge von Kobaltoxydulkristallen.

Die Schmelze B 3 ist in B 3: 1 und B 3: 2 geteilt worden, je nachdem die erhaltenen Kristalle bei den 8 ersten oder 8 letzten der 16 sukzessiven Glühungen gebildet wurden. Im letzteren Teil [B 3: 2] ist, des grösseren ZnO-Gehalts in den Mischkristallen als in der Schmelze wegen, diese verhältnismässig CoO-reicher geworden, und in Übereinstimmung hiermit ist auch B 3: 2 etwas CoO-reicher als B 3: 1.

B 3: 1.

Σ M	= 10024,5	woraus:	Volumproz. CoO =	1,50
„ CoO	= 149,9		„ ZnO =	0,00
„ ZnO	= 0,0		„ R.G. =	98,50
„ R. G.	= 9874,6			100,00.

B 3: 2.

Σ M	= 10458,0	woraus:	Volumproz. CoO =	1,31
„ CoO	= 137,4		„ ZnO =	0,00
„ ZnO	= 0,0		„ R. G. =	98,69
„ R. G.	= 10320,6			100,00.

B 5.

Σ M	= 8495,2	woraus:	Volumproz. CoO =	0,00
„ CoO	= 0,0		„ ZnO =	0,95
„ ZnO	= 80,8		„ R. G. =	99,05
„ R. G.	= 8414,4			100,00.

B 10 und **B 20** enthielten keine freien Oxyde, sondern waren ganz einheitlich.

Spezifische Gewichte.

R-Reihe. **R. G.** dargestellt aus:	Spez. Gew.	B-Reihe. **R. G.** dargestellt aus:	Spez. Gew.
R 3/2	5,54		
R 3	5,42	B 3: 2	5,76
R 4	5,41	B 3: 1	5,70
R 6	5,46	B 5	5,74
R 7	5,44		
CoO [ca. 1300° C.]	6,38	**CoO** [ca. 1100° C.]	6,37
ZnO [ca. 1300° C.]	5,64	**ZnO** [ca. 1100° C.]	5,64

Es ist nach S. 66 notwendig, die spez. Gewichte zu kennen, um bei der Beimengungsberechnung von Volumprozent zum Gewichtsprozent übergehen zu können. In den vorliegenden Fällen sind die Verschiedenheiten der beiden Prozentzahlen freilich sehr klein und haben in den meisten Fällen analytisch keine grosse Bedeutung; der Vollständigkeit wegen sind aber die Rechnungen bewerkstelligt worden. Die in der Tabelle angegebenen Werte der spez. Gewichte beziehen sich natürlich nicht auf das reine Rinmansche Grün, sondern auf die mit dem einen oder anderen Oxyde verunreinigten, auf S. 81—84 beschriebenen Glühprodukte. Es stellt sich jedoch sogleich heraus, dass die Abweichungen der Werte dieser Substanzen von denjenigen der entsprechenden einheitlichen Rinmans-Grün-Mischkristalle, teils wegen der geringen Mengen von Verunreinigungen, teils wegen der sehr naheliegenden Werte der spez. Gewichte der hier auftretenden Körper, sehr klein sind und innerhalb der Fehlergrenzen liegen müssen.

Die spezifischen Gewichte zeigen ziemlich grosse Unregelmässigkeiten. So z. B. liegen die der B-Schmelzen, die nicht so hoch erhitzt wurden, höher als die der R-Reihe. Ein regelmässiges Steigen oder Sinken der Werte lässt sich nicht beobachten, vielmehr liegen die Werte sogar unterhalb derjenigen der reinen Oxyde, und sie liegen überdies einander viel näher, als man auf Grund der teilweise ziemlich grossen Verschiedenheiten der Zusammensetzung erwarten möchte. Ich verweise betreffs dieser Erscheinungen auf die Besprechung S. 98 ff.

Analytisches.

Schon aus den jetzt angeführten Tabellen lassen sich die approximativen Grenzen der Mischbarkeit abschätzen. Es lässt sich ja ein ziemlich scharfer Übergang zwischen Schmelzen

mit grossem und Schmelzen mit fast keinem Überschuss an den reinen Oxyden beobachten. Die genaue Orientierung über die hier obwaltenden Verhältnisse erfordert aber eine eingehendere chemisch-analytische Untersuchung.

Prüfung des Gehalts an Peroxydsauerstoff.

In keinem Falle wurde Sauerstoff in grösserer Menge als den Formeln CoO und ZnO entsprechend gefunden. Die Analysen wurden nach der von Bunsen angegebenen Methode[1] ausgeführt. Die abgewogene Substanz wurde also in HCl gelöst, die Lösung in dem kleinen Destillationsapparat erhitzt und die entweichenden Gase in KJ-Lösung aufgenommen. Es wurde dabei kein Jod abgeschieden. *Das Rinmansche Grün enthält also nur zweiwertiges Kobalt.*

Trennung und Bestimmung von Co und Zn.

I. Fällungsmethode.

Die sämtlichen Methoden, die sich auf das Fällen des Zn mit H_2S aus einer Lösung gründen, deren Wasserstoffionkonzentration zu gering ist, um Zn in Lösung zu halten, zu gross aber ist, um Co als CoS ausfallen zu lassen, geben keine guten Werte.[2]

Nur eine von diesen ist in ein paar Fällen angewandt worden, [vgl. B 3: 2 und B 5], nämlich die Hampe'sche Methode:[3] Die mit Ameisensäure zu einer bestimmten Konzentration angesäuerte Lösung wurde heiss mit H_2S gefällt, das ZnS wieder in HCl aufgelöst, eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, schwach angesäuert, und mit Ammoniumphosphat nach

[1] Treadwell: Analyt. Chem. **II**, S. 544.
[2] Vgl. Rosenheim und Huldschinsky. C.-B. **1902: II**, S. 913.
[3] Classen: Analyt. Chem. **I**, S. 412.

Tamm[1] das Zink als Zinkammoniumphosphat gefällt und nach dem Trocknen und Glühen als Zinkpyrophosphat gewogen. Das Kobalt wurde bestimmt, indem das Kobaltihydroxyd mit Brom und Kalilauge gefällt wurde. Nach dem Glühen und Reduzieren im Wasserstoffstrom wurde das Co als Metall gewogen.

II. Elektrolytische Methode.

Das Fresenius-Bergmann'sche Verfahren hat die besten Resultate gegeben.[2] Nach dieser Methode elektrolysiert man eine ammoniakalische Lösung der Chloride oder Sulfate der betreffenden Metalle. Die Elektrolyse wird vollkommen analog der Nickel-Zinktrennung ausgeführt, nur dass die Lösung stärker ammoniakalisch gemacht wird.[3] Die zur Analyse abgewogene Substanz wurde in konzentrierter HCl gelöst; für je 0,3 g $CoCl_2 . 2 H_2O$ wurden der neutralisierten Lösung etwa 10 g Ammoniumsulfat und 40 ccm konzentrierte NH_3-Lösung zugesetzt. Alsdann wurde auf 150 ccm verdünnt und die Elektrolyse in einer Classen'schen Schalenkathode bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Nach etwa $3\,^1/_2$ Stunden war die Elektrolyse mit einem Strom von 0,5—1,0 Amp. und 2,8 bis 3,3 Volt beendigt. Danach wurde das Kobalt gewogen. Man muss aber eine kleine Korrektion anbringen. Die Anode nimmt nämlich während der Elektrolyse um etwa 0,0003 g an Gewicht ab. Diese Platinmenge geht in Lösung und setzt sich grösstenteils auf der Kathode ab. Die durch Wägung der Kathode vor und nach der Elektrolyse erhaltene Kobaltmenge muss also um die Gewichtsabnahme der Anode vermindert werden.[4]

[1] Treadwell: Analyt. Chem. **II**, S. 117.
[2] Z. anal. Chem. **19** (1880), S. 334 u. Treadwell: Analyt. Chem. **II**, S. 110.
[3] Treadwell: Analyt. Chem. **II**, S. 116.
[4] „ „ „ „ S. 115.

Das Zink ist wie oben als Pyrophosphat aus dem Rückstand bestimmt worden.

Die Glühprodukte aus R 3/2 und R 3 wurden weder von konzentrierter HCl noch von konzentrierter H_2SO_4, selbst nicht in der Hitze gelöst. Ich habe so viel wie möglich gelöst und die Lösung nebst dem Waschwasser genau wie oben elektrolysiert. In der nur aus CoO bestehenden, ungelöst gebliebenen Menge wurde Co als Metall durch Reduktion im Wasserstoffstrom bestimmt.

Zusammenstellung der Analysen.

[Vgl. S. 81—84.]

I. Bei ca. 1300° C. dargestellte Glühprodukte.

Wenn der CoO-Gehalt der Ausgangsmasse etwa 40 % übersteigt, wird die Menge freier CoO-Kristalle zu gross, um eine Beimengungsberechnung bequem durchführen zu können. Die aus der Schmelze R 3/2 ausgeschiedenen Rinmans-Grün-Kristalle entsprechen also etwa der maximalen Konzentration von CoO. Schmelzen wie z. B. R 1, 10 R u. s. w. sind also aus diesen Gründen nicht analysiert worden.

R 3/2.

1) 0,2120 g gaben 0,0650 g Co, wovon 0,0256 g aus der HCl-Lösung elektrolytisch und 0,0394 g durch Reduktion [vgl. S. 86, I] im H_2-Strom bestimmt.

2) 0,1937 g gaben 0,2208 g $Zn_2P_2O_7$.

% CoO:	38,98
% ZnO:	60,86
	99,84.

Beimengung von freiem ZnO = 1,33 Volumproz. $= \frac{5,64}{5,54}\ 1,33$ = 1,35 Gewichtsproz.

Also: 1) $0{,}2120 - \frac{1{,}35}{100}\ 0{,}2120 = 0{,}2091$ g reines Rinmans-Grün, $\overbrace{[= 0{,}0029]}$

und 2) $0{,}1937 - \frac{1{,}35}{100}\ 0{,}1937 = 0{,}1911$ g reines Rinmans-Grün. $\overbrace{[= 0{,}0026]}$

$0{,}0650$ g $Co = 0{,}0826$ g $CoO = \frac{39{,}52}{100}\ 0{,}2091$.

$0{,}2208$ g $Zn_2P_2O_7 = 0{,}1179$ g ZnO; $0{,}1179 - 0{,}0026 = 0{,}1153$ g $ZnO = \frac{60{,}34}{100}\ 0{,}1911$.

Zusammensetzung des reinen Rinmans Grün:

$$CoO = 39{,}52\ \%$$
$$ZnO = \underline{60{,}34\ \%}$$
$$99{,}86$$

und Mol-Verhältnis $\frac{ZnO}{CoO} = 1{,}41$.

R 3.

$0{,}1667$ g gaben $0{,}0348$ g Co, wovon $0{,}0264$ g elektrolytisch und $0{,}0084$ g durch Reduktion bestimmt, und $0{,}2279$ g $Zn_2P_2O_7$.

$$\%\ CoO: 26{,}54$$
$$\%\ ZnO: \underline{72{,}99}$$
$$99{,}53.$$

Freies ZnO: Gewichtsproz. $= \frac{5{,}64}{5{,}42}\ 0{,}36 = 0{,}38$.

Zusammensetzung des reinen Rinmans Grün:

$$CoO = 26{,}64\ \%$$
$$ZnO = \underline{72{,}91\ \%}$$
$$99{,}55$$

und Mol-Verhältnis $\frac{ZnO}{CoO} = 2{,}52$.

R 4.

1) 0,2274 g gaben 0,0317 g Co elektrolytisch, und 0,3484 g $Zn_2P_2O_7$.

2) 0,3914 g gaben 0,0554 g Co, wovon 0,0531 g elektrolytisch und 0,0023 g durch Reduktion bestimmt, und 0,5976 g $Zn_2P_2O_7$.

	1.	2.	M.
% CoO:	17,72	17,99	17,85
% ZnO:	81,80	81,52	81,66
	99,52	99,51	99,51.

Freies CoO: Gewichtsproz. $= \frac{6,38}{5,41}\ 0,33 = 0,39.$

„ ZnO: „ $= \frac{5,64}{5,41}\ 0,49 = 0,51.$

Zusammensetzung des reinen Rinmans Grün:

$$CoO = 17,63\ \%$$
$$ZnO = \underline{81,90\ \%}$$
$$99,53$$

und Mol-Verhältnis $\frac{ZnO}{CoO} = 4,28.$

R 6.

0,2409 g gaben 0,0261 g Co elektrolytisch bestimmt, und 0,3882 g $Zn_2P_2O_7$.

$$\%\ CoO: 13,77$$
$$\%\ ZnO: \underline{86,03}$$
$$99,80.$$

Freies ZnO: Gewichtsproz. $= \frac{5,64}{5,46}\ 0,27 = 0,28.$

Zusammensetzung des reinen Rinmans Grün:

$$CoO = 13,81\ \%$$
$$ZnO = \underline{86,05\ \%}$$
$$99,86$$

und Mol-Verhältnis $\frac{ZnO}{CoO} = 5,74.$

R 7.

1) 0,1948 g gaben 0,0193 g Co elektrolytisch bestimmt.

2) 0,2038 g „ 0,0205 g Co „ „

und 0,3334 g $Zn_2P_2O_7$.

3) 0,4010 g gaben 0,0396 g Co „ „

und 0,6547 g $Zn_2P_2O_7$.

	1.	2.	3.	M.
% CoO:	12,60	12,79	12,56	12,65
% ZnO:	87,40 (ber.)	87,34	87,17	87,30
	100,00	100,13	99,73	99,95.

Freies ZnO: Gewichtsproz. $= \frac{5,65}{5,44}\ 0,11 = 0,11(4)$.

Zusammensetzung des reinen Rinmans Grün:

$$CoO = 12,66\ \%$$
$$ZnO = 87,38\ \%$$
$$100,04$$

und Mol-Verhältnis $\frac{ZnO}{CoO} = 6,35$.

R 10 und **R 20.**

Die vom KCl befreiten Schmelzen waren ganz homogen und bestanden also aus Rinmans-Grün von den Zusammensetzungen:

	R 10.	R 20.
% CoO =	8,44	4,40
% ZnO =	91,56	95,60
Mol-Verhältnis $= \frac{ZnO}{CoO} =$	10,00	20,00.

II. Bei ca. 1100° C. dargestellte Glühprodukte.

B 3: 1.[1]

1) 0,1675 g gaben 0,0247 g Co elektrolytisch bestimmt.
2) 0,1417 g „ 0,0203 g Co „ „
Das ZnO wurde nicht bestimmt.

	1.	2.	M.
% CoO:	18,75	18,21	18,48
% ZnO:	81,25 (ber.)	81,79 (ber.)	81,52
	100,00	100,00	100,00.

Freies CoO: Gewichtsproz. $= \frac{6{,}37}{5{,}70}\ 1{,}50 = 1{,}68$.

Zusammensetzung des reinen Rinmans Grün:

$$\begin{aligned} CoO &= 17{,}12\ \% \\ ZnO &= 82{,}88\ \%\ \text{(ber.)} \\ &\quad 100{,}00 \end{aligned}$$

und Mol-Verhältnis $\frac{ZnO}{CoO} = 4{,}47$.

B 3: 2.[1]

0,2943 g gaben nach Hampe 0,4481 g $Zn_2P_2O_7$.
Das CoO wurde nicht bestimmt.

$$\begin{aligned} \%\ CoO &: 18{,}71\ \text{(ber.)} \\ \%\ ZnO &: 81{,}29 \\ &\quad 100{,}00. \end{aligned}$$

Freies CoO: Gewichtsproz. $= \frac{6{,}37}{5{,}76}\ 1{,}31 = 1{,}45$.

Zusammensetzung des reinen Rinmans Grün:

$$\begin{aligned} CoO &= 17{,}52\ \%\ \text{(ber.)} \\ ZnO &= 82{,}48\ \% \\ &\quad 100{,}00 \end{aligned}$$

und Mol-Verhältnis $\frac{ZnO}{CoO} = 4{,}35$.

[1] Vgl. S. 83.

B 5.

1) 0,2000 g gaben 0,0249 g Co elektrolytisch bestimmt.
2) 0,2420 g „ 0,0293 g Co „ „
3) 0,3711 g „ 0,0462 g Co „ „

und 0,5829 g $Zn_2P_2O_7$.

4) 0,4095 g gaben nach Hampe 0,6486 g $Zn_2P_2O_7$.

	1.	2.	3.	4.	M.
% CoO:	15,83	15,39	15,83	15,44 (ber.)	15,62
% ZnO:	84,17 (ber.)	84,61 (ber.)	83,86	84,56	84,30
	100,00	100,00	99,69	100,00	99,92.

Freies ZnO: Gewichtsproz. $= \frac{5,64}{5,74}\ 0,95 = 0,93$.

Zusammensetzung des reinen Rinmans Grün:

$$CoO = 15,77\ \%$$
$$ZnO = 84,15\ \%$$
$$99,92$$

und Mol-Verhältnis $\frac{ZnO}{CoO} = 4,92$.

B 10 und **B 20.**

Die von KCl befreiten Schmelzen bestanden nur aus Rinmans-Grün-Kristallen. [Vgl. R 10 und R 20, S. 91.]

Die Analysen zeigen, dass die bei den höheren Temperaturen [ca. 1300° C.] dargestellten Mischkristalle ein grösseres Mischbarkeitsgebiet repräsentieren als die bei ca. 1100° C. dargestellten. Die beiden Gebiete erstrecken sich bezüglich des %-Gehalts an CoO bis *39,5* bezw. bis *17,5*. Die CoO-Konzentration ist also in den erstgenannten mehr als die doppelte der bei niedriger Temperatur dargestellten. Aller Wahrscheinlichkeit nach entsprechen diese Zahlen den Endkonzentrationen bei den betreffenden Temperaturen. Es ist nämlich, wie aus

Zusammenstellung.

I. *Schmelzen bei etwa 1300° C.*

Bezeichnung		R 1	R 3/2	R 3	R 4	R 6	R 7	R 10	R 20
Zusammensetzung d. Ausgangsmasse		1 CoO 1 ZnO	1 CoO 1,5 ZnO	1 CoO 3 ZnO	1 CoO 4 ZnO	1 CoO 6 ZnO	1 CoO 7 ZnO	1 CoO 10 ZnO	1 CoO 20 ZnO
Dto	% CoO	47,95	38,05	23,50	18,72	13,31	11,63	8,44	4,40
	% ZnO	52,05	61,95	76,50	81,28	86,69	88,37	91,56	95,60
Volumproz.	CoO	sehr viel	0,00	0,00	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00
Beimengung d. Analysensubstanz	ZnO	0,00	1,33	0,36	0,49	0,27	0,11	0,00	0,00
Gew.-Proz.	CoO	sehr viel	0,00	0,00	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00
Beimengung d. Analysensubstanz	ZnO	0,00	1,35	0,38	0,51	0,28	0,11	0,00	0,00
Zusammensetzung d. reinen Rinmans Grün	% CoO	—	39,52	26,64	17,63	13,81	12,66	8,44	4,40
	% ZnO	—	60,34	72,91	81,90	86,05	87,38	91,56	95,60
	Mol $\frac{ZnO}{CoO}$	—	1,41	2,52	4,28	5,74	6,35	10,00	20,00

II. *Schmelzen bei etwa 1100° C.*

Bezeichnung		B 3	B 3:1	B 3:2	B 5	B 10	B 20
Zusammensetzung d. Ausgangsmasse		1 CoO 3 ZnO	1 CoO 3 ZnO	1 CoO < 3 ZnO	1 CoO 5 ZnO	1 CoO 10 ZnO	1 CoO 20 ZnO
D:o	% CoO	23,50	23,50	> 23,50	15,50	8,44	4,40
	% ZnO	76,50	76,50	< 76,50	84,44	91,56	95,60
Volumproz. Beimengung d. Analysensubstanz	CoO	sehr viel	1,50	1,31	0,00	0,00	0,00
	ZnO	0,00	0,00	0,00	0,95	0,00	0,00
Gew.-Proz. Beimengung d. Analysensubstanz	CoO	sehr viel	1,68	1,45	0,00	0,00	0,00
	ZnO	0,00	0,00	0,00	0,93	0,00	0,00
Zusammensetzung d. reinen Rinmans Grün	% CoO	—	17,12	17,52	15,77	8,44	4,40
	% ZnO	—	82,88	82,48	84,15	91,56	95,60
	Mol $\frac{ZnO}{CoO}$	—	4,47	4,35	4,92	10,00	20,00

Obigem hervorgeht, immer so gut wie möglich für die Einstellung des Gleichgewichts gesorgt worden. Natürlich wird dieser Forderung viel mehr in den Porzellanofenversuchen als in denen im Gebläseofen genügt, aber die mehrmalige Durchmischung und die wiederholten Erhitzungen haben doch auch im letzten Falle gute Resultate gezeigt.

Oben ist erwähnt worden, dass das Rinmans-Grün schon in mässiger Hitze gebildet wird, obwohl kein Flussmittel zugegen und die Masse ganz ungeschmolzen war. Folgende drei Massen: R 3: a, R 5: a und B 3: a, die alle ohne Flussmittelzusatz dargestellt worden sind, zeigen, dass sich die Reaktion auch in diesem Falle, insbesondere bei den R-Massen [ca. 1300° C.], fast vollständig vollzieht.

R 3: a.

Σ M	= 5270,2	woraus: Volumproz.	CoO = 1,29
„ CoO	= 67,7	„	ZnO = 1,77
„ ZnO	= 93,0	„	R. G. = 96,94
„ R. G.	= 5109,5		100,00.

R 5: a.

Σ M	= 3774,3	woraus: Volumproz.	CoO = 1,56
„ CoO	= 51,0	„	ZnO = 3,42
„ ZnO	= 129,1	„	R. G. = 95,02
„ R. G.	= 3594,2		100,00,

und zum Vergleich mit R 3: a die bei 1100° C. [also etwa 200° niedriger] dargestellte B 3: a [vgl. Tab. II, S. 80]:

B 3: a.

Σ M	= 5362,6	woraus: Volumproz.	CoO = 6,50
„ CoO	= 348,7	„	ZnO = 7,70
„ ZnO	= 413,1	„	R. G. = 85,80
„ R. G.	= 4600,8		100,00.

Diese Tabellen zeigen zwar klar, dass die Diffusion und damit auch die Umsetzung durch Erhöhung der Temperatur [von 1100° auf etwa 1300° C.] und Erhitzungszeit vergrössert wird, weiter aber auch, dass das Reaktionsvermögen zwischen den festen Phasen so gross ist, dass bei ca. 1100° C. 86 % und bei ca. 1300° C. sogar 97 % Rinmans-Grün gebildet wurden. — Diese Ergebnisse liefern eine gute Stütze für die S. 15 geäusserte Vermutung, dass die Resultate nicht nur qualitativ, sondern in gewissem Grade sogar quantitativ ähnlich wären, auch ohne Anwendung von Flussmittel, wenn nur für günstigst mögliche Darstellungsbedingungen gesorgt werden könnte.

Folgende Erscheinungen sprechen überdies dafür, dass die Gleichgewichtskonzentrationen bei den betreffenden Erstarrungstemperaturen erreicht sind:

1:o. Die Schmelze R 1 wurde niemals homogen erhalten, sondern ein grosser Überschuss an freiem CoO war immer zugegen.

2:o. Die Schmelze R 3/2 gab, wenn sie einer zweiten Erhitzungsperiode im Porzellanofen unterworfen wurde, ein Rinmans-Grün von innerhalb der Fehlergrenzen derselben Zusammensetzung.

Diskussion der Resultate.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die erhaltenen Produkte als Mischkristalle aufzufassen sind, aber aus mehreren Gründen dürfte es nicht entschieden sein, welche Stoffe als Komponenten zu betrachten sind, d. h. also welche die Substanzen sind, die mit einander die festen Lösungen bilden.

Es können meiner Ansicht nach zwei Fälle einer Diskussion unterzogen werden, nämlich:

I. Die Mischbarkeit im festen Zustande besteht zwischen *Kobaltoxydul* und *Zinkoxyd* oder

II. zwischen *Kobaltozinkat* und *Zinkoxyd.*

I. Die Mischkristalle seien aus Kobaltoxydul und Zinkoxyd zusammengesetzt.

Die beiden Temperaturreihen stellen feste Lösungen von CoO in ZnO dar und zwar so, dass der höheren Temperatur [ca. 1300° C.] Mischkristalle entsprechen, in welchen das ZnO etwa doppelt so viel CoO zu lösen vermag wie in den Mischkristallen, die der niedrigen Temperatur [ca. 1100° C.] angehören, d. h. also, dass die Sättigungskonzentration von CoO in ZnO mit der Temperatur bedeutend wächst.

Es erhellt aber aus Obigem, dass diese festen Lösungen keine im strengsten Sinne *isomorphen* Mischkristalle sein können und zwar, weil die beiden Komponenten in zwei verschiedenen Kristallsystemen kristallisieren, das CoO regulär und das ZnO hexagonal. Die Mischkristallbildung muss vielmehr *isodimorpher* Art sein. Das ZnO tritt in beiden Temperaturreihen in ziemlich grossem Überschuss auf und drängt dabei — der allgemeinen Auffassung der isodimorphen Mischungen nach[1] — seine Kristallform dem in kleinerer Menge vorkom-

[1] Chem. Min., S. 179 ff.

menden Bestandteil [also CoO] auf, wobei die hexagonalen[1] Rinmans-Grün-Mischkristalle entstehen sollen.

Ohne behaupten zu wollen, dass die eine oder andere Erklärungsweise ganz undenkbar wäre — in der Tat gibt es in beiden Fällen gewichtige Gründe sowohl für als gegen — scheinen mir doch verschiedene Umstände der eben angeführten Auffassung der Mischkristalle zu widersprechen.

Wenn zwei dimorphe Stoffe mit einander Mischkristalle bilden, ist es eine allgemeine Erscheinung, dass diese isodimorph sind, dass also im vorliegenden Falle nicht nur *hexagonale* Mischkristalle [Überschuss an ZnO], sondern auch *reguläre* [Überschuss an CoO] sich darstellen lassen sollten. Meine Versuche zur Herstellung der letzteren haben nur negative Resultate geliefert. Vielleicht wäre aber die Herstellung von regulären Mischkristallen bei noch höheren Temperaturen möglich [ohne Flussmittel?].

Wie erwähnt [S. 23], habe ich einmal vermutlich hexagonale CoO-Kristalle erhalten. Sie sollten also der in den hexagonalen Rinmans-Grün-Kristallen vorhandenen metastabilen Form von kristallisiertem CoO entsprechen. Leider war es mir nicht möglich, das spez. Gewicht dieser Phase zu messen.[2] Aus der Lachaud-Lepierre'schen[3] Bestimmung der spez. Gewichte der beiden von ihnen dargestellten verschiedenen Formen von kristallisiertem NiO,[4] welche beiden Werte 6,67 und 6,70 einander sehr nahe liegen, dürfte man vielleicht schliessen können, dass die entsprechenden spez. Gewichte der beiden CoO-Formen auch nicht weit von einander liegen sollten. Jedenfalls kann mit grösster Wahrscheinlichkeit behauptet werden, dass die beiden Werte keine so grosse Differenz aufwei-

[1] Vgl. S. 23.
[2] Vgl. S. 24.
[3] Vgl. S. 22.
[4] Compt. rend. **115** (1892), S. 115.

sen können, dass die spez. Volumina der Mischkristalle [aus der R-Reihe] sich additiv aus denen der Komponenten [hex. CoO und ZnO] berechnen liessen. Wäre dies einigermassen der Fall, so würde das spez. Gewicht von hexagonalem CoO etwa 5,4 betragen, also etwa eine Einheit kleiner als der Wert von gewöhnlichem regulären CoO.

Das Additivitätsgesetz besagt nämlich im Falle der Isodimorphie, dass zwar keine Additivität der physikalischen Konstanten zwischen den beiden *stabilen* Formen der Komponenten besteht, also im vorliegenden Falle zwischen *regulärem* CoO und *hexagonalem* ZnO, dass aber doch das genannte Gesetz Gültigkeit haben muss betreffs der beiden die Mischkristalle *wirklich* zusammensetzenden Kristallformen, also: *metastabiles, hexagonales CoO* und *hexagonales ZnO.*[1]

Dieselbe Additivität muss nach diesem Gesetz auch betreffs der Farbe zum Vorschein kommen. Ich habe nachgewiesen, dass das prismatische CoO bräunlich gelb bis braun erscheint; die grüne Farbe der Mischkristalle kann also hieraus und aus dem weissen ZnO nicht zusammengesetzt sein.

II. Die Mischkristalle seien aus einem Kobaltozinkat und ZnO zusammengesetzt.

Gegen diese Hypothese spricht selbstverständlich, dass es mir noch nicht gelungen ist, ein Kobaltozinkat darzustellen, und dass somit die Eigenschaften einer eventuell darstellbaren Verbindung dieser Art nicht bekannt sind.

Dass die Versuche einer Kobaltozinkatsynthese bis jetzt keine Erfolge gehabt haben, kann aber gar nicht in dem Sinne entscheidend sein, dass diese Synthese nicht möglich wäre. Vielleicht liegen die Verhältnisse betreffs der Darstellung

[1] Vgl. mehrere Abhandlungen von Retgers. Z. physik. Chem.

dieser Verbindung ähnlich wie z. B. bei dem Aluminate $7\,CoO\,.\,5\,Al_2O_3$,[1] das nicht bei 1100° C., doch aber bei einige hundert Grad höherer Temperatur gebildet wird, nur dass im vorliegenden Falle eine noch höhere Temperatur erforderlich sein würde. Es ist übrigens denkbar, dass die Anwesenheit des Flussmittels für die Reaktion nicht geeignet wäre; vielleicht liegen also die Sachen so, dass unter den in meinen Versuchen obwaltenden Versuchsbedingungen nur eine Lösung des Kobaltozinkats in Zinkoxyd herstellbar ist.

Wären also die Rinmans-Grün-Kristalle als derartige feste Lösungen aufzufassen, was ich für wahrscheinlich halte, und wird der einfachste Fall, nämlich *isomorphe* Mischkristalle, angenommen, so sollte das Kobaltozinkat als grüne, hexagonale Kristalle vom spez. Gewicht etwa = 5,4 erscheinen. Für die grüne Farbe der Verbindung spricht die Tatsache, dass fast alle Kobaltverbindungen dieser Art grün, gelbgrün oder blaugrün gefärbt sind, z. B. $[CoO]_7[Al_2O_3]_5$, $CoO\,.\,Cr_2O_3$, $CoO\,.\,TiO_2$, $[CoO]_2SnO_2$, $[CoO]_x[V_2O_5]_y$, $CoO\,.\,Nb_2O_5$, $CoO\,Ta_2O_5$, $[CoO]_x[MoO_3]_y$ und $CoO\,.\,WO_3$.[2]

* * *

6. CoO + CdO.

Das CdO kristallisiert, nach verschiedenen Methoden hergestellt, regulär und zumeist als Oktaeder oder Würfeloktaeder.[3] Poulenc[4] hat aus einer Schmelze von CdF_2 und Alkalicarbonat braune Nadeln von CdO erhalten. Die Farbe der regulären Kristalle ist im durchfallenden Licht gelbbraun bis

[1] Vgl. System $CoO + Al_2O_3$.

[2] Vgl. die entsprechenden Systeme.

[3] G.-K. 4: 1, S. 117.

[4] Ann. Chim. Phys. [7] 2 (1894), S. 39.

braunrot.[1] Das CdO ist nach Stromeyer[2] und Read[3] gegen Hitze sehr beständig und bleibt noch bei 1750° C. unverändert.

Es wurden auch in diesem Systeme drei verschiedene Ausgangsmassen [mit bezw. 1 Mol, sehr wenig und sehr grossem Überschuss an CdO auf 1 Mol CoO] hergestellt und nach dem Vermischen mit KCl bei ca. 1100° C. und bei ca. 1300° C. geglüht. Die vom Flussmittel befreiten Massen zeigten die Komponenten in ihren bekannten Kristallformen und Farben und in Mengen, die den Proportionen der Ursprungsmassen entsprachen.

Es war aber unter dem Mikroskop zwischen diesen beiden so ähnlich gefärbten Substanzen nicht leicht zu unterscheiden, und die Resultate sind also mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Die Anwendung eines Zeiss'schen Apochromats hat es jedoch fast sichergestellt, dass die Oxyde von Cd und Co, wenigstens bei den in diesen Versuchen angewandten Temperaturen, keine chemische Verbindung oder Mischkristalle mit einander bilden.

* * *

7. CoO + PbO.

Das PbO kommt kristallinisch in zwei verschiedenen Modifikationen vor: einer gelben, rhombischen und einer roten, quadratischen.[4] Von diesen beiden repräsentiert, nach den Untersuchungen von Ruer,[5] die gelbe Form, also diejenige

[1] G.-K. 4: 1, S. 117.
[2] Schw. 22 (1818), S. 366.
[3] J. chem. Soc. 65 (1894), S. 313.
[4] Dammer. II: 2, S. 521.
[5] Z. anorg. Chem. 50 (1906), S. 265.

mit geringerem Symmetriegrad, die bei hohen Temperaturen [> 620° C.] stabile Phase. Die Rückverwandlung von gelber in rote Form verläuft aber beim Sinken der Temperatur äusserst langsam, und gelbes PbO kann deswegen, obgleich metastabil, auch bei gewöhnlicher Temperatur ohne Veränderung existieren.

Das von Ruer[1] angewandte PbO von Kahlbaum schmolz bei 835° C. — Bei den hohen Temperaturen, die in meinen Versuchen zur Anwendung kommen, ist kein anderes Oxyd von Pb als PbO ohne Zerfall beständig; Pb_2O geht bei einige hundert Grad in Pb + PbO über, und die übrigen: Pb_2O_3, Pb_3O_4 und PbO_2 werden alle beim Glühen in PbO und Sauerstoff zerlegt.[2]

Um die Prüfung auf Mischkristallbildung zwischen CoO und PbO ausführen zu können, habe ich der leichten Reduzierbarkeit des PbO wegen anderes Tiegelmaterial als Platin zu gebrauchen versucht. Es stellte sich aber bald heraus, dass auch in diesem Falle nur Platin angewandt werden konnte. Zu diesem Zwecke muss aber der Tiegelinhalt während der Erhitzung sorgfältig gegen Reduktion geschützt werden. Die verschiedenen Mischungen von CoO und PbO wurden deswegen in einem Heraeus-Ofen bis zum Schmelzen der Masse elektrisch erhitzt. Die Schliffe zeigten immer dunkle CoO-Kristalle in einer gelben Masse von PbO eingebettet. Es liegen also keine Gründe zu der Annahme vor, dass Mischkristalle oder Verbindungen gebildet werden.

Mit Ausnahme einiger von Grützner und Höhnel[3] auf nassem Wege dargestellten Plumbate, deren Formeln übrigens nicht analy-

[1] A. a. O.

[2] Vgl. Abegg. **3: 2**, S. 645, 673, 743, 748 und 753.

[3] Ber. **29: 4** (1897), S. 8. (Ref.)

tisch bestätigt worden sind, und der durch Erhitzen der Oxyde zusammen mit PbO_2 dargestellten Plumbate und Plumbite von *Ca*, *Sr* und *Ba*[1] sind keine derartigen Verbindungen meines Wissens beschrieben worden. Es lässt sich aber annehmen, dass sich nach pyrochemischen Arbeitsmethoden Verbindungen dieser Art herstellen lassen werden.

* * *

8. CoO + MnO.

Das MnO kristallisiert nach Sainte-Claire Deville[2] regulär in Oktaedern und Würfeloktaedern. Dieselben Ausbildungsformen habe ich beobachtet beim Glühen von Manganoxydul, Mangancarbonat oder -oxalat in einer KCl-Schmelze bei Luftabschluss. Die Farbe der Kristalle schwankt zwischen hellgrün und graugrün. Sie sind in den Mikroskoppulverpräparaten sehr gut durchsichtig, zumeist aber nicht allzu wohl ausgebildet. Sie waren wenn die Erhitzung so weit getrieben wurde, dass das KCl sich grösstenteils verflüchtigt hatte, und also keine die Masse vollständig deckende und gegen Oxydation schützende KCl-Schicht vorhanden war, mit einer grossen Menge bräunlichroter Kristalle vermischt. Diese bestehen aller Wahrscheinlichkeit nach aus Mn_3O_4, das in der Litteratur als rötliche, quadratische Kristalle beschrieben wird.[3] Wurden aber von Anfang an genügende Mengen von KCl zugesetzt, und wurde die Abkühlung in einer CO_2-Atmosphäre vorgenommen, so bestand das Glühprodukt nur aus hellgrünen MnO-Kristallen.

Genau nach den in den übrigen Systemen angewandten Untersuchungsmethoden war es mir möglich festzustellen, dass aus den auf ca. 1100° C. erhitzten Oxydgemischen von CoO + MnO

[1] Kassner. Ber. **23: 3** (1890), S. 192. (Ref.).

[2] Compt. rend. **53** (1861), S. 199.

[3] G.-K. **3: 2**, S. 242; vgl. auch Debray. J. B. **1861**, S. 8.

unter Zusatz von viel KCl als Glühprodukt Mischkristalle von CoO und MnO entstehen. Mit steigendem CoO-Gehalt ändert sich die Farbe der Mischkristalle von der blass- bis gelblich grünen MnO-Farbe durch ausgesprochenes Gelbgrün, Bräunlichgrün und Grünbraun sukzessiv in reines CoO-Rot. Der Übergang ist niemals scharf, und genau wie bei den Systemen *CoO + MgO* und *CoO + NiO* muss das sichergestellte Mischkristallgebiet bei der in Frage kommenden Temperatur [ca. 1100° C.] zwischen zwei Grenzschmelzen angesetzt werden, und zwar zwischen B 3 und 3 B, also in % CoO etwa zwischen 26,0 und 76,0.

Aus mehreren Gründen kann indessen auch im vorliegenden System auf eine lückenlose Mischbarkeit geschlossen werden; einwandfrei nachgewiesen ist sie jedoch nur zwischen den erwähnten Konzentrationen.

* * *

9. CoO + NiO.

Das NiO ist das einzige von den Oxyden des Nickels, das bei höheren Temperaturen beständig ist. Nach Moissan[1] kann reines NiO oberhalb 600° C. dargestellt werden. Je nach verschiedenen Methoden zur Herstellung des kristallisierten Oxyds wechseln die Angaben über die Eigenschaften.[2] Sie stimmen jedoch alle darin überein, dass die Farbe grün ist mit einem mehr oder weniger ausgesprochenen Stich ins Graue oder Gelbe, und dass die Kristalle dem regulären System angehören. Die gewöhnlichen Ausbildungsformen sind Oktaeder und Würfel oder Kombinationen zwischen beiden. — Lachaud und Lepierre[3] haben, genau wie bei CoO, aus zwei verschieden

[1] Ann. Chim. Phys. [5] **21** (1880), S. 199.

[2] G.-K. **5: 1**, S. 40.

[3] Compt. rend. **115** (1892), S. 115.

kristallisierenden Sulfaten — oktaedrischem und prismatischem — zwei Modifikationen von kristallisiertem NiO dargestellt, eine oktaedrische [spez. Gew. = 6,67] und eine prismatische [hex.? spez. Gew. = 6,70].

Ich habe NiO-Kristalle durch mehrmalige Erhitzung auf etwa 1000° C. aus amorphem NiO oder $Ni(OH)_2$ mit grossem KCl-Überschuss dargestellt. Das erhaltene Pulver ist gelblich grün. Die Kristalle sind sehr klein, aber bei einer Vergrösserung von 2500 erwiesen sie sich als sehr gut ausgebildete Würfeloktaeder. Bei dieser Vergrösserung erscheinen sie fast farblos. — Das spez. Gewicht beträgt 7,45, welcher Wert bedeutend höher ist als zuvor angegebene [6,40—6,80].

Die grosse chemische Verwandtschaft der Elemente Co und Ni lässt von vornherein vermuten, dass auch die Oxyde grosse Übereinstimmung in ihren kristallographischen Eigenschaften zeigen werden. Es liegen freilich keine Winkelmessungen oder überhaupt keine eingehenderen kristallographischen Untersuchungen der beiden Kristallarten vor, aber die völlig gleichartigen Ausbildungsformen der betreffenden Oxyde und die schon vorher bekannten Beispiele von Isomorphie zwischen Co- und Ni-Salzen[1] stellen doch in Aussicht, dass sich isomorphe Mischkristalle auch von CoO und NiO darstellen lassen werden.

Um diese Frage klarzulegen, wurde ein Gemisch von CoO und NiO mit der wehrfachen Menge von KCl unter mehrmals wiederholter Durchmischung im Gebläseofen auf etwa 1100° C. erhitzt. Nach Entfernen des Flussmittels zeigte das aus dem Glühprodukt hergestellte Pulverpräparat bei starker Vergrös-

[1] Phys. Chem. Kryst., S. 101 ff.

serung eine grosse Menge kleiner und ziemlich wohlausgebildeter Kriställchen von völlig gleichem Aussehen. Keine roten CoO-Kristalle waren zu entdecken und auch keine hellgrünen Kristalle von NiO. Vielmehr waren die Körner dunkler gefärbt mit einem ausgesprochenen Stich ins Braune. Sie kristallisieren genau in denselben Formen wie die Komponenten, also in Oktaedern und Würfeloktaedern, welche zumeist sehr gut ausgebildet sind.

Das Ergebnis dieses Versuches macht also sofort die oben geäusserte Vermutung einer Mischkristallbildung sehr wahrscheinlich.

Um etwas nähere Auskünfte über die Grösse des Mischkristallgebiets und sonstige hierhergehörende Fragen zu erhalten, wurden, wie z. B. in den *CoO + MgO*- und *CoO + ZnO*-Systemen, teils bei ca. 1300° C., teils bei ca. 1100° C. Schmelzreihen von Massen verschiedener Zusammensetzung untersucht. Ein grosser Überschuss an KCl wurde stets zugesetzt.

In der Reihe 10 R, 5 R, 2 R, R 1, R 2, R 5 und R 10 waren die Glühprodukte aller Wahrscheinlichkeit nach ganz einheitlich, und der Farbenton im durchfallenden Licht veränderte sich von der gewöhnlichen roten CoO-Farbe durch Rotbraun, Gelbbraun und Bräunlichgrün zu Hellgrün oder fast farblos, wie die NiO-Kristalle selbst. Nach den Seiten der beiden reinen Komponenten hin war es auch mit einem Zeiss'schen Apochromat unmöglich, zwischen CoO-reichen CoO-NiO-Kristallen und reinem CoO oder zwischen NiO-reichen und reinem NiO zu unterscheiden. Die Beurteilung der Ausdehnung des Mischkristallgebiets ist also wie im System *CoO + MgO* mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Es lässt sich nichts mit Bestimmtheit ausserhalb der Grenzen R 5 und 5 R oder in Proz. CoO: 16,70—83,40 betreffs der Mischbarkeit der beiden Oxyde aussagen.

R-Reihe (ca. 1300° C.)	—	R 10	R 5	R 2	R 1	2 R	5 R	10 R	CoO
B-Reihe (ca. 1100° C.)	NiO	B 10	—	B 2	B 1	2 B	—	10 B	CoO
% CoO	0,00	9,12	16,70	33,42	50,10	66,78	83,39	90,59	100,00
	Spez. Gewicht.								
R-Reihe	—	7,28	7,15	6,81	6,97	6,63	6,90	6,84	6,38
B-Reihe	7,45	—	—	7,07	6,82	7,15	—	6,49	6,37
	Spez. Volumen.								
R-Reihe	—	0,137	0,140	0,147	0,143	0,151	0,145	0,146	0,157
B-Reihe	0,134	—	—	0,141	0,147	0,140	—	0,154	0,157

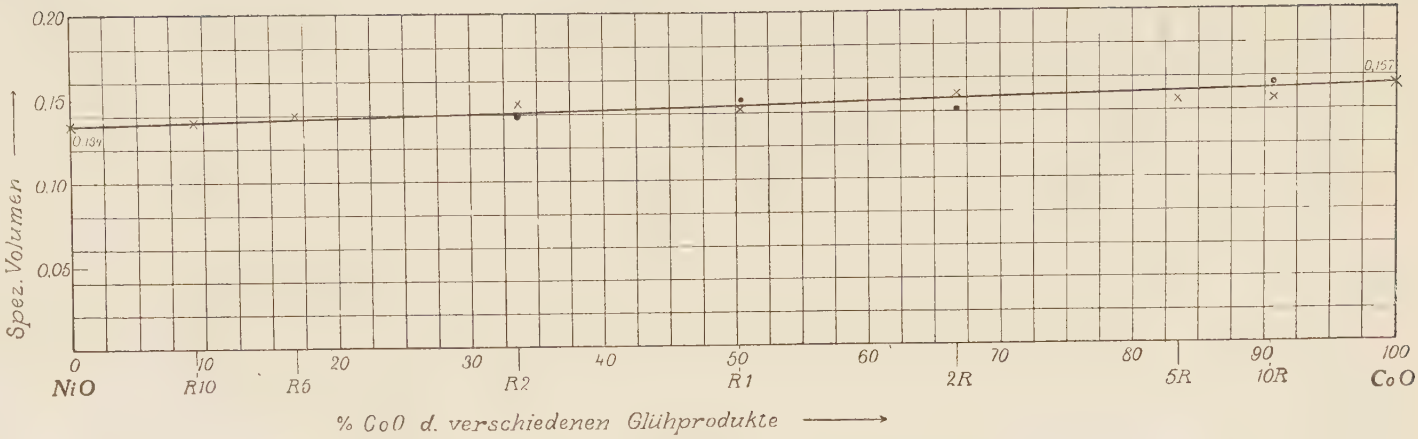

0.20
0.15
0.10
0.05
Spez. Volumen
0.139
0.157
0
NiO
10
R10
20
R5
30
R2
40
50
R1
60
70
2R
80
5R
90
10R
100
CoO
% CoO d. verschiedenen Glühprodukte

Fig 16.

Aus denselben Gründen wie beim $CoO + MgO$-System ist es aber wahrscheinlich, dass das Mischkristallgebiet lückenlos ist.

Die Tabelle S. 108 stellt die Ergebnisse dieser Untersuchung zahlenmässig dar. Die spezifischen Gewichte sind in gewöhnlicher Weise in Benzol bei Zimmertemperatur bestimmt worden. Alle Glühprodukte waren nach der Methode von Bunsen[1] als *frei von Peroxydsauerstoff* befunden worden.

Im Kurvendiagramm Fig. 16, S. 109 sind die Zahlen der spezifischen Volumina angegeben worden. Die Werte der B-Reihe sind mit Punkten, die der R-Reihe mit Kreuzen bezeichnet worden.

* * *

C. Kobaltoxydul und Oxyde vom Typus $Me_2^{III}O_3$.

Von den Oxyden dieses Typus sind unten Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3, Co_2O_3, Bi_2O_3 und La_2O_3 behandelt worden.

Die drei ersten bilden eine eng zusammengehörende Gruppe und geben im allgemeinen ähnliche Verbindungen mit basischen Oxyden. Die übrigen vier stehen mehr einzeln und sind mit einander nicht sehr verwandt.

---

1. $CoO + Al_2O_3$.[2]

Über kristallisiertes Al_2O_3.

Das Al_2O_3 lässt sich nach mehreren Methoden in kristallisierter Form darstellen.[3] Aus Schmelzen von $Al_2O_3 + Na_2B_4O_7$ oder Al_2S_3 haben Ebelmen[4] bezw. Houdard[5] rhomboedrische

[1] Treadwell: Analyt. Chem. **II**, S. 544.

[2] Hedvall. Arkiv f. Kemi u. s. w. Bd. 5 (1914), Nr. 16.

[3] G.-K. **2: 2**, S. 591.

[4] J. B. **1847—48**, S. 23 und J. B. **1851**, S. 12.

[5] Compt. rend. **144** (1907), S. 1349.

Kristalle erhalten, die ziemlich gross und wohl ausgebildet waren. Dieselbe Ausbildung hat auch Hautefeuille[1] bei sehr starker Erhitzung von amorphem Al_2O_3 beobachtet. Es sind übrigens niemals einem anderen System als dem hexagonalen angehörende Al_2O_3-Kristalle dargestellt worden.

Wie ich mehrmals erwähnt habe, wurde in meinen Versuchen das Hauptgewicht nicht auf die Erhaltung *wohlausgebildeter und grosser Kristalle* gelegt, sondern vielmehr auf die Herstellung *homogener Glühprodukte*. Zur Erfüllung dieser letztgenannten Forderung hat sich KCl als Flussmittel auch im vorliegenden Falle sehr geeignet gezeigt.

Das Al_2O_3 scheidet sich aus diesen KCl-Schmelzen immer als äusserst winzige, abgerundete Körner ab, die man nur der Doppelbrechung wegen als anisotrop ansehen muss. — Die Forscher, die sich mit den Eigenschaften des kristallisierten [also des stark erhitzten] Al_2O_3 befasst haben, stimmen auch darin überein, dass es in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. So hat z. B. Houdard[2] gefunden, dass eine Dekomposition mit $KHSO_4$ am zweckmässigsten war, um das Aluminium in lösliche Form zu bringen. Mitscherlich[3] gab an, dass eine Mischung von 8 Tln. konz. H_2SO_4 mit 3 Tln. H_2O beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohr das Al_2O_3 in Lösung brachte. Die Temperatur, bei welcher das Al_2O_3 sich der Wirkung der gewöhnlichen Lösungsmittel entzieht, wurde von Le Chatelier[4] zu 850° C. bestimmt. — Für das von mir dargestellte kristallinische Al_2O_3 habe ich diese Angaben bestätigen können. So war z. B. nach mehrstündigem Kochen mit konz. KOH oder konz. HCl kein Al in dem Filtrat nachweisbar. Das von Mitscherlich angegebene Verfahren

[1] Ann. Chim. Phys. [4] 4 (1864), S. 153.
[2] Compt. rend. 144 (1907), S. 1349.
[3] J. pr. Chem. 81 (1860), S. 108.
[4] Bull. Soc. chim. [2] 47 (1887), S. 300.

führte aber zur Auflösung. Am besten gelang es jedoch durch Schmelzen mit $KHSO_4$.

Je nach der Darstellungstemperatur schwanken die gefundenen Werte des spez. Gewichts zwischen etwa 3,7 und 4,1. Von mir wurde 3,93 gefunden.

Im folgenden teile ich die Ergebnisse meiner Untersuchung über die Reaktionen von CoO mit Al_2O_3 bei starker Erhitzung mit. Diese beiden Oxyde reagieren mit einander bei verschiedener Hitze so, dass zwei Aluminate entstehen — ein blaues und ein grünes. Die Arbeitsmethoden zur Herstellung der beiden Verbindungen sind etwa dieselben wie in den vorher behandelten Oxydsystemen.

Das blaue Aluminat.

Geschichtliches.

Von den beiden Körpern ist meines Wissens das grüne Aluminat vorher nicht beobachtet und beschrieben worden; das blaue ist aber als Lötrohrreaktion und Malerfarbe schon seit mehr als hundert Jahren bekannt. Berzelius[1] schreibt: "Blandas 1 d. ren fosforsyrad koboltoxid på det nogaste med 1 ½, 2 eller 3 delar ren lerjord, och blandningen sedan upphettas i en betäckt degel till full hvitglödgning, så får man en blå färg, som i skönhet och brukbarhet icke efterger ultramarin. Dess djuphet beror på olika tillsatser af lerjord, som utspäder det färgande saltet. Ett nickelfritt koboltsalt, en jernfri lerjord och streng hetta fordras för att färgen skall utfalla i sin högsta skönhet."

[1] Lärobok i Kemien. II. (1812), S. 202.

Diese Farbe ist ursprünglich von dem schwedischen Forscher Gahn am Ende des 18. Jahrhunderts entdeckt, nicht aber von ihm, sondern von Thénard beschrieben worden, und nach diesem trägt noch heute die Farbe ihren Namen. Meistens versteht man jedoch unter "*Thénards Blau*" keine chemisch einheitliche Substanz, sondern ein technisches Produkt mit gewissen Zusätzen von hauptsächlich Phosphat, Arsenat oder Arsenit, welche man, um die Schönheit der Farbe zu erhöhen,[1] gewöhnlich zusetzt.

Die grossen Hoffnungen, die man einst vom technischen Gesichtspunkt aus bei der Entdeckung der Zn-, Mg- und Al-Kobaltfarben auf diese Körper setzte, sind im vorliegenden Falle etwas mehr berechtigt als in den zwei anderen. Freilich hat auch das Kobaltblau gegenwärtig eine ziemlich beschränkte industrielle Bedeutung, aber vor der Entdeckung des künstlichen Ultramarins [1827] war es ein sehr gebrauchtes Surrogat des viel teureren echten Ultramarins. Deshalb wird noch heutzutage die Farbe auch Kobaltultramarin genannt.

Es ist von der Zeit der Entdeckung bis auf den heutigen Tag nicht viel daran gearbeitet worden, die chemische Zusammensetzung des blauen Körpers zu erforschen.

In einer Reihe von Versuchen, um eine Anzahl Verbindungen in wohlausgebildeter Kristallform darzustellen, hat Ebelmen[2] auch einige Aluminate vom Spinelltypus [$Me^{II}O \cdot Al_2O_3$] untersucht. Er erhitzte die gemischten Oxyde sehr hoch und lange mit geschmolzener Borsäure als Flussmittel. Im Falle $1\,CoO + 1\,Al_2O_3$ hat er dabei kleine, dunkelblaue Kristalle von Oktaederform erhalten, und er erwähnt, dass es keinem Zweifel unterliegt, dass die Kristalle dieselbe Zusammensetzung wie die

[1] Chem. Ztg. XXXV (1911), S. 497 u. Rep. 168.

[2] J. pr. Chem. 43 (1848), S. 472.

Ausgangsmischung haben, also $CoO . Al_2O_3$. Damit begnügte er sich, und Analysen hat er nicht ausgeführt.

Ein zweiter französischer Forscher — Louyet — hat sich auch mit dem Thénardschen Blau beschäftigt und einige Ergebnisse über die Bildungstemperatur der blauen Substanz je nach verschiedenen Ausgangsmassen veröffentlicht.[1]

Nach der Ebelmen'schen Untersuchung wird das Kobaltblau wohl im allgemeinen als ein Kobaltaluminat [$CoO . Al_2O_3$] aufgefasst. Jedoch hat Stein[2] eine abweichende Ansicht geäussert. Er hat einen Versuch zur Erklärung der Farbe des Ultramarins gemacht und wendet dieselbe Betrachtungsweise auf das Kobaltblau an. Nach dieser Hypothese ist die Farbe als Mischfarbe anzusehen, und die Farbenaddition soll in verschiedenen Farben resultieren, je nachdem die Komponenten "eine körperliche, molekulare oder atomistische Mischung" bilden. Von diesen drei Arten bedeutet die erste eine grobmechanische Mischung, die zweite ein lösungsähnliches Gebilde und die dritte eine chemische Verbindung. Seinen Angaben nach fasst er alle Farbenbildung in jener Weise auf: "Wenn demnach[3] Kobaltoxydul als Aluminat in einem Ultramarin vorkäme, wie von Manchen angenommen wird, so müsste dieser sich durch eine blaugrüne oder grünblaue Farbe auszeichnen". Nun ist aber das Ultramarin rein blau, und da er überdies findet, dass der Sauerstoffgehalt eines analysierten Präparats nicht genau zu der Zusammensetzung $CoO . Al_2O_3$ stimmt, so schliesst er ohne weiteres daraus, dass eine solche Verbindung nicht vorkommt, sondern vielmehr eine molekulare Mischung von Co_3O_4, Co_6O_7 und Al_2O_3 vorliegt. In moderner Ausdrucksweise sollte also nach Stein eine *feste*

[1] Instit. **1849**, S. 206, u. J. B. **1849**, S. 281.

[2] J. pr. Chem. **111** (1871), S. 428.

[3] Bezieht sich auf eine Beschreibung der Farben der verschiedenen Oxyde des Kobalts.

Lösung vorliegen. Ich werde im folgenden zeigen, dass dies nicht der Fall ist.

Es wurde mir im Jahre 1912 bekannt, dass S. Burgstaller[1] seine schon erwähnten Untersuchungen auch auf *Thénards Blau* erstreckt hatte.[2] Er ist dabei jedoch nicht weiter gekommen als dahin, nach Methoden zu suchen, um das Kobaltblau homogen darzustellen, und er hat auf diesen Zweck viel Arbeit ohne Resultat verwendet. Es geht aus dem Folgenden hervor, wie einfach diese Reindarstellung nach meiner Methode in der Tat ist. Zu bestimmten Schlüssen betreffs der Konstitution des Kobaltblaus war Burgstaller also nicht gelangt, *glaubte aber, dass feste Lösungen vorlagen.*

Allgemeines über die Darstellung.

Ich habe, wie in den vorigen Untersuchungen, die beiden Komponenten mit einander und mit KCl gemischt und erhitzt, teils im Gebläseofen bei etwa 1100° C. [B-Reihe], teils im Porzellanofen bei etwa 1300° C. [R-Reihe]. Dabei wurde natürlich vorher nachgewiesen, dass KCl keine chemische Einwirkung ausübte.

Wie schon oben erwähnt, können, je nach Erhitzungsgrad und Zusammensetzung des Ursprungsgemisches, zwei verschiedene Körper entstehen — *das Kobaltblau* und eine nicht vorher beschriebene *grüne Substanz.*

Es hat sich gezeigt, dass das Kobaltblau aus irgend welchen Proportionen der Glühmassen dargestellt werden kann, wenn die Temperatur nicht über ca. 1100° C. steigt. Die Bildungstemperatur liegt jedoch viel niedriger, und schon bei Rotglühhitze können die ersten Spuren von Kobaltblau beobachtet

[1] Vgl. System *Co O + Zn O.*

[2] C.-B. 1912: 2, S. 1524.

werden. Es ist aber vorteilhaft, bei höherer Temperatur zu arbeiten, weil natürlich dabei die Umsetzung vollständiger wird und das Gleichgewicht sich schneller einstellt. Die chemisch reine Substanz wird so dargestellt, dass das Glühprodukt zuerst mit Wasser gewaschen wird, um es von Flussmittel zu befreien, dann mit Chlorwasserstoffsäure, um etwa überschüssiges CoO in Lösung zu bringen. Die blaue Substanz wird nämlich von HCl nicht angegriffen. Es hat sich nun erwiesen, wie ich weiter unten näher ausführen werde, dass im Porzellanofen [etwa 1300° C.] aus den zur Glühung bereiteten Massen mit einem CoO-Gehalt > R 1 [$CoO \cdot Al_2O_3$, ca. 42 % CoO] das Kobaltblau nicht gebildet wird, sondern stattdessen eine grüne oder, wenn der CoO-Gehalt nicht über ca. 51 % steigt, manchmal eine blaugrüne Substanz [nach dem Auskochen mit Wasser und HCl]. Denselben blaugrünen Körper habe ich auch öfters nach ein oder zwei sukzessiven kurzen Erhitzungen im Gebläseofen bekommen, also bei etwa 1100° C., natürlich unter denselben Bedingungen wie oben betreffs der Zusammensetzung der Glühmassen. Werden aber die Glühungen im Gebläseofen so vorgenommen, dass jede etwa zwei Stunden dauert und danach die Masse wiederholt mit neuen KCl-Mengen gut durchgemischt wird, so entsteht immer nach Entfernen von KCl und CoO ein rein blauer Körper, unabhängig von der Zusammensetzung der Masse. Dieselbe Substanz entsteht auch bei ca. 1300° C. [im Porzellanofen], wenn der CoO-Gehalt nicht oder nur wenig über R 1 steigt.

Um festzustellen, ob die färbende Substanz der Glühprodukte eine chemische Verbindung oder eine feste Lösung ist, habe ich folgende Massen untersucht: B 10, B 5, B 2, B 1, 2 B, 3 B und 5 B bei 1100° C.; R 10, R 5, R 3, R 2 und R 1 bei ca. 1300° C. Von den nur vom Flussmittel befreiten geglühten Massen wurden Mikroskoppräparate angefertigt. Dabei hat es

sich gezeigt, dass bei jenen, die in Beziehung auf die Formel $CoO \cdot Al_2O_3$, Al_2O_3 im Überschuss enthalten, eine entsprechende Menge freies Al_2O_3 vorhanden ist. Ganz analog lässt sich in 2 B, 3 B und 5 B ein dem steigenden CoO-Gehalt entsprechender Überschuss von freiem CoO beobachten. Schon hieraus wird es also sehr wahrscheinlich, dass eine chemische Verbindung $CoO \cdot Al_2O_3$ gebildet wird.

Es ist nun unmöglich, die blaue Substanz von einem in den Glühprodukten vorhandenen Überschuss an Al_2O_3 zu trennen. Sie sind nämlich beide in allen in Frage kommenden Lösungsmitteln gänzlich unlöslich. Der überaus kleinen Korngrösse und der geringen Verschiedenheit der spez. Gewichte [die überdies zu hoch liegen] wegen können auch keine physikalischen Trennungsmethoden angewandt werden. Dagegen lässt sich immer ein Überschuss von CoO durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure entfernen.

Analytisches.

Das Analysenmaterial ist also aus 5 B, 3 B, 2 B, B 1 und R 1 dargestellt [zu den beiden letzten ist ein sehr kleiner Überschuss von CoO zugesetzt]. Nach dem Entfernen von KCl und CoO wird mit $KHSO_4$ dekomponiert und in Wasser gelöst. In der schwach sauren und mit Ammoniumoxalat versetzten Lösung scheidet man Co und Al elektrolytisch nach Classen[1] am besten bei 25—30° C. Nach etwa drei Stunden ist der Prozess beendigt. Die Analysen fallen immer ein wenig zu hoch aus, weil sich das Metall nicht ganz frei von Kohlenstoff ausscheidet. Wenn also die Lösung vom Co befreit ist, setzt man die Elektrolyse fort, um das Ammoniumoxalat zu

[1] Quant. Anal. durch Elektrolyse, S. 210.

zersetzen. Dabei fällt $Al(OH)_3$ aus; man erhitzt gelinde und filtriert das Hydroxyd ab.

Zusammenstellung der Analysen der reinen Substanzen, die dargestellt sind aus:

	Gef.	Ber. f. $CoO . Al_2O_3$
B 1.		
0,2225 g gaben: 0,0745 g Co, % CoO =	42,57	42,34
0,1279 g Al_2O_3, „ Al_2O_3 =	57,48	57,66.
	100,05.	
2 B.		
0,2241 g gaben: 0,0745 g Co, % CoO =	42,26	
Das Al_2O_3 wurde nicht bestimmt.		
3 B.		
0,1703 g gaben: 0,0567 g Co, % CoO =	42,33	
0,0984 g Al_2O_3, „ Al_2O_3 =	57,80	
	100,13.	
5 B.		
0,1938 g gaben: 0,0652 g Co, % CoO =	42,78	
0,1111 g Al_2O_3, „ Al_2O_3 =	57,33	
	100,11.	

[Aus 5 B wurde zuerst eine grünblaue Substanz isoliert, die jedoch nach mehrmals wiederholten Mischungen und Glühungen (s. oben) ein rein blaues Produkt lieferte.]

R 1.

0,2311 g gaben: 0,0774 g Co, % CoO =	42,58	
0,1333 g Al_2O_3, „ Al_2O_3 =	57,68	
	100,26.	

Aus diesen Analysen erhellt, dass Thénards Blau, Kobaltblau oder Kobaltultramarin, wenn es aus Tonerde und einer

Kobaltverbindung ohne weitere Zusätze dargestellt wird, aus *Kobaltaluminat von der Formel* $CoO \cdot Al_2O_3$ *besteht.*

Was die chemischen Eigenschaften dieser Verbindung anbetrifft, habe ich schon oben erwähnt, dass sie in allen gewöhnlichen Mineralsäuren, Basen und anderen Lösungsmitteln unlöslich ist, von $KHSO_4$ aber leicht dekomponiert wird; ebenso beim Erhitzen mit einer Mischung von 8 Tln. konz. H_2SO_4 und 3 Tln. H_2O in einem geschlossenen Glasrohr auf 210° C.[1]

In physikalischer Hinsicht ist über die Substanz nicht viel zu sagen. Nach "Baumanns Neuer Farbentonkarte System Prase" stimmt die Farbe genau mit dem dort mit *1127* bezeichneten Farbenton überein. Sie scheint ein sehr gutes Deckungsvermögen zu besitzen. So sind z. B. grosse Mengen von überschüssigem Al_2O_3 nötig, um nach der Glühung die Farbe nennenswert heller erscheinen zu lassen. Dies gilt für sehr feines Pulver. Nach den oben erwähnten Methoden kann das Aluminat nicht in wohlausgebildeten Kristallen erhalten werden. Die Korngrösse ist vielmehr so klein, dass es sogar unmöglich ist zu entscheiden, ob überhaupt Kristalle vorliegen. Die von mir angewandte Vergrösserung von etwa 2500 lässt die Partikeln nur als kleine, blaue Punkte erscheinen. Meistens gehen auch bei der Waschung grosse Mengen durch das Filter, wenn nicht besondere Vorsichtsmassregeln getroffen werden. Nach dem Ebelmen'schen Verfahren mit Borsäure als Flussmittel habe ich aber die von ihm beobachteten, gut ausgebildeten Oktaeder darstellen können. Es ist aber unmöglich, nach dieser Methode eine einheitliche, analysierbare Substanz zu erhalten.

[1] Nach Mitscherlich bringt man auf diese Weise stark geglühtes Al_2O_3 in Lösung. J. B. 1860, S. 640.

Das spez. Gewicht ist in Benzol bei 18° C. bestimmt worden und beträgt 4,37.

Im Anschluss an die oben gefundenen Ergebnisse möchte ich ein hier sehr naheliegendes Problem kurz erwähnen:

Die Zusammensetzung und künstliche Nachbildung des blauen Saphirs.

Es sind namentlich französische Forscher, die sich mit der Edelstein-synthese beschäftigt haben. Unter den Händen von Ebelmen, Sénarmont. Daubrée Hautefeuille, Friedel, Bourgeois, Fremy, Moissan, Michaud, Verneuil, Alexandre u. m. a. ist dieses Problem schon teilweise gelöst worden. — Eine der schwierigsten Fragen scheint die Synthese des blauen Saphirs gewesen zu sein. Schon lange wusste man, dass eine Blaufärbung beim Glühen eines Gemisches von Al_2O_3 und Co-Salzen auftrat, und es fehlte auch nicht an Versuchen, in dieser Weise die Synthese durchzuführen. Die Arbeiten von Fremy und Feil[1] wurden nach dieser Methode ausgeführt.

Da es sich [vgl. S. 119] gezeigt hat, dass schon sehr kleine Mengen von CoO eine kräftige Blaufärbung hervorrufen, brauchten also dem Al_2O_3 zur Saphir-synthese nur geringe Quantitäten CoO beigemengt zu werden. Es stellte sich aber bei diesen Versuchen bald heraus, dass keine einheitlichen Kristalle auf diese Weise zu erhalten waren. Eine notwendige Bedingung zur Herstellung von homogenen Produkten nach der genannten Methode wäre natürlich die Bildung fester Lösungen zwischen CoO und Al_2O_3 oder zwischen $CoO \cdot Al_2O_3$ und Al_2O_3. Aus kristallographischem Gesichtspunkt ist es natürlich a priori nicht sehr wahrscheinlich, dass Mischkristalle

[1] Compt. rend. 85 (1877), S. 1029.

von dem rhomboedrischen Al_2O_3 und dem regulären CoO oder $CoO . Al_2O_3$ entstehen werden, und es zeigte sich auch in Übereinstimmung hiermit [S. 117], dass Schmelzen, die hinsichtlich der Formel $CoO . Al_2O_3$ einen Überschuss an Al_2O_3 enthielten, auch entsprechende Mengen von freiem ungefärbtem Al_2O_3 nach der Glühung beibehielten. — In völligem Einklang hiermit steht die von Paris[1] [1908] festgestellte Tatsache, dass eine homogene Färbung von kristallinischem Al_2O_3 in dieser Weise nicht bewirkt werden konnte. Nur in dem Falle, dass das Al_2O_3 in glasiger Form zum Erstarren gebracht wurde, erhielt er kontinuierlich blaugefärbte Stücke. Zur Vermeidung der Kristallisation setzte er vor dem Schmelzen CaO zu.

Verneuil[2] zeigte nun, dass, wenn es also auch möglich wäre, nach dieser Methode saphirähnliche Steine zu erhalten, diese dennoch durchaus nicht mit den natürlichen übereinstimmten. Ein Gehalt an Co ist nämlich bei den in der Natur vorkommenden Saphiren niemals nachgewiesen worden. — Erst in jüngster Zeit ist es demselben Forscher gelungen, durch Zusatz von Fe_3O_4 und TiO_2 in kleinen Mengen zu der Al_2O_3-Schmelze vollkommen echte Saphire zu synthetisieren.[3]

Das grüne Aluminat.

In ganz ähnlicher Weise, wie die blaue Substanz aus der B-Reihe und aus R 1 dargestellt worden ist, entsteht aus 2 R, 3 R, 4 R u. s. w. [bei ca. 1300° C.] eine grüne, welche ebenfalls durch Auskochen der geglühten Massen mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure isoliert werden kann. Die Mikroskoppräparate aus den nicht gereinigten Glühprodukten mit

[1] Compt. rend. **147** (1908), S. 933.
[2] Synthetische Edelsteine, S. 40.
[3] „ „ S. 41.

einem Gehalt an CoO > ca. 51 % zeigen bei sehr starker Vergrösserung einen dem Ursprungsgehalt von CoO entsprechenden Überschuss von freiem kristallinischem CoO. Die Analysen sind nach ganz ähnlichen Methoden wie im vorigen Falle ausgeführt worden.

Zusammenstellung der Analysen der reinen Substanzen, die dargestellt sind aus:

2 R.

			Gef.	Ber. f. $7\,CoO.5\,Al_2O_3$
0,2150 g gaben:	0,0861 g Co,	% CoO	= 50,91	50,67
	0,1062 g Al_2O_3	„ Al_2O_3	= 49,40	49,33
			100,31	100,00.

3 R.

0,2369 g gaben: 0,0949 g Co, % CoO = 50,93

Das Al_2O_3 wurde nicht bestimmt.

4 R.

0,2084 g gaben:	0,0834 g Co,	% CoO	= 50,88
	0,1028 g Al_2O_3	„ Al_2O_3	= 49,33
			100,21.

5 R.

0,2276 g gaben:	0,0907 g Co,	% CoO	= 50,66
	0,1123 g Al_2O_3	„ Al_2O_3	= 49,34
			100,00.

Die Mittelwerte dieser Analysen ergeben:

	Gef.	Ber. f. $7\,CoO.5\,Al_2O_3$	Diff.
% CoO	= 50,85	50,67	+ 0,18
„ Al_2O_3	= 49,36	49,33	+ 0,03.

Die einzige Formel, mit welcher diese Werte übereinstimmen, ist $7\,CoO.5\,Al_2O_3$.

Es geht also aus den Analysen hervor, dass aus diesen Massen mit so grosser Verschiedenheit des CoO-Gehalts in allen Fällen dieselbe Substanz entsteht. Diese stimmt aber nur mit einer ziemlich komplizierten chemischen Formel überein, und es wäre vielleicht möglich, dass wir es mit einer gesättigten festen Lösung zwischen $CoO \cdot Al_2O_3$ und CoO zu tun hätten. In einem solchen Falle müsste es aber möglich sein, derartige Lösungen kleinerer Konzentrationen herzustellen. Es liegt nahe zu vermuten, dass die auf S. 116 genannten blaugrünen Substanzen solche repräsentieren. Diese entstanden, wie oben erwähnt, schon im Gebläseofen bei ca. 1100° C. unter den damals beschriebenen Bedingungen. Ich habe mehrere von diesen analysiert, die Analysen aber ergaben immer verschiedene Werte, trotz der gleichen Temperatur 1100° C., bei welcher sie dargestellt wurden. Die beiden folgenden Analysen z. B. beziehen sich auf zwei Massen 1 und 2 mit einem Überschuss [in Bezug auf $CoO \cdot Al_2O_3$] an CoO, die in ganz ähnlicher Weise behandelt wurden.

1) 0,3263 g gaben: 0,1125 g Co, % CoO = 43,83
0,1845 g Al_2O_3 „ Al_2O_3 = 56,54
100,37.

2) 0,2008 g gaben: 0,0731 g Co, % CoO = 46,28
0,1083 g Al_2O_3 „ Al_2O_3 = 53,93
100,21.

In diesen beiden Glühprodukten konnte man vor der Auswaschung des Flussmittels sehen, dass gewisse Teile grün, andere blau waren. Im Mikroskop ist es, der geringen Partikelgrösse wegen, bei der starken Vergrösserung sogar bei Verwendung eines Apochromats in den analysereinen Substanzen ganz unmöglich zu entscheiden, ob eine Mischung von grünen und blauen Partikeln vorliegt, oder ob die Substanz ganz

homogen ist. Im letzteren Falle würde also eine feste Lösung existieren. Nach mehreren ausgeführten Analysen [S. 118] gehen aber die obengenannten Substanzen, auch die CoO-reichsten, nach mehrmaliger Durchmischung und Glühung in die rein blaue Verbindung über, wenn die Erhitzung im Gebläseofen [1100° C.] vorgenommen wird.

Sogar die aus der R-Reihe [ca. 1300° C.] hergestellte rein grüne Substanz liefert nach einer solchen Behandlung rein blaues Aluminat.

	Gef.	Ber.
0,2071 g gaben 0,0693 g Co, % CoO =	42,54	42,34.

Es geht aus diesen Tatsachen hervor, dass, bei 1100° C. aus den verschiedensten Massen nur das Aluminat $CoO \cdot Al_2O_3$ gebildet wird und keine festen Lösungen.

Die Versuche, die ich bei ca. 1300° C. gemacht habe, um eine homogene Substanz mit einem CoO-Gehalt zwischen $CoO \cdot Al_2O_3$ und $7\,CoO \cdot 5\,Al_2O_3$ darzustellen, sind gleichfalls misslungen. Ich habe z. B. die rein grüne Substanz mit so viel Al_2O_3 [und KCl] erhitzt, dass die totale Zusammensetzung einem CoO-Gehalt zwischen den Formeln $CoO \cdot Al_2O_3$ und $7\,CoO \cdot 5\,Al_2O_3$ entsprach, und dabei eine Masse erhalten, die makroskopisch sehr deutlich aus blauen und grünen Teilen besteht. Die Umsetzung ist also nicht vollständig gewesen; blaue und grüne Substanz kommen *neben einander* vor. Die Masse R 1 enthielt einen viel zu kleinen Überschuss an CoO, um bei der Glühung $7\,CoO \cdot 5\,Al_2O_3$ zu bilden. Das Mikroskoppräparat zeigt, dass in diesem Glühprodukt noch freie Mengen CoO vorhanden sind. Es erhellt aus Obigem, dass auch bei ca. 1300° C. aller Wahrscheinlichkeit nach keine festen Lösungen gebildet werden. Es wäre überdies sehr eigentümlich, wenn der relativ kleine Temperaturunterschied der beiden Erhitzungsreihen so

grosse Änderungen des Systems mit sich bringen sollte, dass bei ca. 1300° C. eine ziemlich CoO-reiche und bei um 200° niedrigerer Temperatur gar keine Lösung existierte.

Das Ergebnis dieser letzten Untersuchung ist also, dass, wenn die Temperatur über 1100° C. steigt und der CoO-Gehalt genügend gross ist, *ein zuvor nicht bekanntes, grünes Kobaltaluminat* $7\,CoO\,.\,5\,Al_2O_3$ gebildet wird.

Das grüne Aluminat ist chemischen Agentien gegenüber ebenso beständig wie das blaue. Die Auflösung geschieht ebenfalls in ganz analoger Weise.

Es ist mir auch bei sehr starker Vergrösserung [2500] nicht gelungen, die Kristallform der Substanz zu bestimmen. Die Körner sind allerdings nicht doppelbrechend. Die Farbe des sehr feinen Pulvers wird nach dem beim blauen Aluminat angegebenen Massstabe durch den in jener Skala mit *1028* bezeichneten Farbenton bestimmt. Das spez. Gewicht beträgt, in Benzol bei + 18° C. bestimmt, 4,80.

Über verschiedene Typen von Aluminaten.

Wenn von den wasserhaltigen und auf nassem Wege dargestellten Aluminaten, die in diesem Zusammenhang nichts von Interesse darbieten, abgesehen wird, so fällt die Forschungsarbeit zur Klarlegung des Vermögens des Al_2O_3, als saurer Bestandteil Salze zu bilden, hauptsächlich mit den Mineralsynthesen und -analysen zusammen. Um die oft sehr komplizierten Analysenresultate unter eine chemische Formel zu bringen, hat man dem $Al(OH)_3$, wie übrigens manchen anderen in den Mineralien auftretenden Säuren oder Säureresten — vor allem natürlich SiO_2 —, ein Kondensierungsvermögen zu-

schreiben müssen. Nach dem Austritt einer grösseren oder kleineren Anzahl Wassermoleküle entstehen dabei sogenannte Polysäuren. In dieser Weise kann auch die Bildung der Spinellaluminate erklärt werden.

Der gewöhnlichste Typus entsteht durch Verbindung *eines* Mols eines basischen Oxyds mit *einem* Mol Al_2O_3:

$$2\,Al(OH)_3 \rightarrow H_6Al_2O_6 - 2\,H_2O \rightarrow H_2Al_2O_4 +$$
$$+ \text{z. B. } Mg \rightarrow MgAl_2O_4 = MgO \,.\, Al_2O_3 =$$

der gewöhnliche Magnesiaspinell. Diese Spinellaluminate kommen häufig in der Natur als Mineralien vor und kristallisieren alle als reguläre Oktaeder. Diesem Typus gehört auch das Kobaltblau — $CoO \,.\, Al_2O_3$ — an. In einer nach der Methode mit thermischer Analyse ausgeführten Untersuchung haben Shepherd und Rankin[1] u. a. eine Anzahl Verbindungen zwischen CaO und Al_2O_3 sichergestellt. Dabei sind z. B. etwa so komplizierte Typen wie $5\,CaO \,.\, 3\,Al_2O_3$ und $3\,CaO \,.\, 5\,Al_2O_3$ beschrieben worden, die sich in der genannten Weise aus CaO und $Al(OH)_3$ ableiten lassen. Einer noch etwas komplizierteren Formel $7\,CoO \,.\, 5\,Al_2O_3$ sollte das von mir hergestellte, grüne Kobaltaluminat entsprechen, also:

$$10\,Al(OH)_3 - 8\,H_2O \rightarrow H_{14}Al_{10}O_{22} \rightarrow Co_7Al_{10}O_{22} =$$
$$= 7\,CoO \,.\, 5\,Al_2O_3.$$

* * *

2. $CoO + Cr_2O_3$.

Cr_2O_3 kristallisiert hexagonal, isomorph mit Al_2O_3 und Fe_2O_3 in grünen bis schwarzgrünen Tafeln. Es ist völlig glühbeständig und wird nach heftiger Erhitzung in Säuren und Alkalien fast unlöslich.[2]

[1] Z. anorg. Chem. **68** (1910), S. 370.
[2] G.-K. **3: 1**, S. 344 ff.

Als saures Oxyd kommt es in seinen Salzen den Oxyden von Al und Fe^{III} sehr nahe. Es gibt eine ziemlich grosse Zahl von pyrochemisch dargestellten Chromiten, und die von dem Typus $Me^{II}O \cdot Cr_2O_3$ [wie z. B. $CdO \cdot Cr_2O_3$, $MnO \cdot Cr_2O_3$, $ZnO \cdot Cr_2O_3$] kristallisieren als reguläre Oktaeder.

In der Litteratur kommt nur eine Mitteilung über das Kobaltochromit vor: Elliot[1] fällte gemeinsam eine Lösung von Kobaltchlorür und Chromalaun mit Natriumcarbonatlösung. Der Niederschlag wurde nach dem Glühen nur als ein grünes Pulver ohne Metallglanz beschrieben. [Analyse fehlt].

Aus einer Glühmasse von $1\,CoO + 1\,Cr_2O_3 + KCl$ habe ich nach Entfernen des Flussmittels ein ganz homogenes Produkt als sehr kleine, schön grüne, reguläre [wahrscheinlich oktaederförmige] Kristalle erhalten. Sie werden, wie andere zuvor beschriebene Chromite, von Säuren, selbst von kochender, konzentrierter Salzsäure, äusserst schwer angegriffen.

Das spezifische Gewicht des Pulvers beträgt bei Zimmertemperatur 5,44.

* * *

3. $CoO + Fe_2O_3$.

Fe_2O_3 kristallisiert hexagonal, isomorph mit Al_2O_3 und Cr_2O_3.[2] Das Oxyd bleibt beim Glühen mehrerer Eisenverbindungen als rotes oder schwarzes Pulver zurück,[3] das wenigstens nach starker Erhitzung in Säuren unlöslich wird.

Die neuesten, genauen Untersuchungen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Fe_2O_3 sind grösstenteils von Hilpert und Kohlmeyer ausgeführt worden. Betreffs dieser Arbeiten verweise ich auf die Centralblatt-Referate

---

[1] Magnet. Comb., S. 33.

[2] Feste Lösungen, S. 35.

[3] Vgl. Wöhler und Condrea. Z. angew. Chem. 21, S. 481.

der Originalabhandlungen, die in "Metall und Erz", "Metallurgie" und "Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft" veröffentlicht sind.

Kohlmeyer hat als Schmelzpunkt von Fe_2O_3 1565° C. angegeben.[1] Über die Beständigkeit und Umwandlungsfähigkeit bei höheren Temperaturen berichtete Hilpert[2] und stellte dabei u. a. fest, dass auch dem Fe_2O_3 magnetische Wirkungen zukommen.

Über die Eigenschaften und Bildung verschiedener Ferrite haben ebenfalls die genannten Forscher mehrere Untersuchungen veröffentlicht.

Ihre Arbeiten berühren hauptsächlich solche Ferrite, die in den Schlacken vorkommen, und die Ergebnisse sind nach rein pyrochemischen und thermisch-analytischen Methoden erhalten.[3] Von den Blei-, Ferro- und Kalziumferriten haben sie manche verschiedene Typen dargestellt, je nach dem Kondensierungsgrad von $Fe(OH)_3$ als Säure betrachtet [vgl. das System $CoO + Al_2O_3$]. Von anderen Forschern sind überdies auch eine Reihe von Kupfer- und Zinkferriten dargestellt worden.

Vorwiegend um die magnetischen Eigenschaften zu studieren, sind von Elliot,[4] List[5] und Hilpert[6] durch Fällung und nachfolgendes Glühen Metaferrite von Ca, Ba, Mg, Zn, Pb, Mn, Ni und Co synthetisiert worden. Das *Kobaltometaferrit* wird von Elliot als eine schwarze, stark magnetische, kristallisierte Masse beschrieben.

---

[1] C.-B. **1909**: **2**, S. 109.
[2] C.-B. **1909**: **2**, S. 409 u. 787; **1910**: **1**, S. 240 u. 414.
[3] Vgl. Metall. **7** (1910), H. 10; Metall u. Erz, **10** (1913), H. 15 u. 16.
[4] Magnet. Comb.
[5] Ber. **11** (1878), S. 1512.
[6] Ber. **42** (1909), S. 2248.

Die in kristallisierter Form erhaltenen Ferrite dieses Typus gehören dem regulären System an und sind als Oktaeder ausgebildet [Spinelltypus].

Meine Versuche in dieser Richtung sind in gewöhnlicher Weise bei ca. 1300° C. ausgeführt worden, also mit einer Mischung von CoO, Fe_2O_3 und KCl. Die Mikroskoppräparate aus den vom KCl befreiten Massen zeigten schwarze, metallglänzende, auch bei stärkster Beleuchtung der Dünnschliffe völlig undurchsichtige, oktaederähnliche Kristalle. [Das System konnte der Undurchsichtigkeit wegen nicht bestimmt werden.]

Die Kristalle waren stark ferromagnetisch. Das Glühprodukt löste sich ziemlich leicht in heisser Chlorwasserstoffsäure, *auch verdünnter Säure*. Schwefelsäure und kalte Säuren greifen nur schwerer an. Mit heisser Essigsäure, Ammoniumcarbonat- oder -oxalatlösung wurde keine Rotfärbung beobachtet, woraus erhellt, dass kein freies CoO vorhanden sein kann. Dies steht auch mit der mikroskopischen Untersuchung völlig im Einklang. Hierdurch, durch die Unlöslichkeit von stark geglühtem Fe_2O_3 und durch die genannten Löslichkeitsverhältnisse des Glühprodukts wird wahrscheinlich gemacht, dass eine etwas weniger schwer als Fe_2O_3 angreifbare Verbindung zwischen CoO und Fe_2O_3 gebildet worden ist.

* * *

4. $CoO + Mn_2O_3$.

Mn_2O_3 kristallisiert als Braunit quadratisch; künstlich ist es kristallisiert nicht dargestellt worden.[1] Es herrscht betreffs der Auffassung von Mn_2O_3 eine Meinungsverschiedenheit, ob

[1] Vgl. doch Lepierre. Compt rend. **120** (1895), S. 924.

es als $Mn^{II}O \cdot Mn^{IV}O_2 = Mn^{II}Mn^{IV}O_3$ oder als $Mn_2^{III}O_3$ anzusehen ist.

Gorgeu,[1] der zuerst der "Manganittheorie" huldigte, gab später nach den Arbeiten von Urbain, Debierne und Christensen diese Ansicht zugunsten der zweiten Auffassungsweise auf. Er hat die Kenntnis der sogenannten "*quadratischen Spinelle*" um eine Anzahl neuer Verbindungen vermehrt, die also dem $MnO \cdot Mn_2O_3$ analog zusammengesetzt sind. Er hat derartige "*substituierte Hausmannite*" — $Me^{II}O \cdot Mn_2O_3$ — z. B. von Mg, Cd, Zn, Co und Ni durch Erhitzung von den Sulfaten der in Frage kommenden Metalle im Gemisch mit Na_2SO_4 dargestellt.

Das $CoO \cdot Mn_2O_3$ erhielt er aber nicht kristallisiert. Ich habe einen Versuch in dieser Richtung gemacht durch Erhitzung eines Gemisches von $1\,CoO + 1\,Mn_2O_3$ und KF während 3 Stunden im Gebläseofen bei etwa 1000° C. Die Masse war geschmolzen und gab beim Erstarren sehr grosse, dünne, metallglänzende Kristalltafeln. Das Glühprodukt war nach Entfernen des Flussmittels vermutlich nicht homogen, sondern bestand aus einer doppelbrechenden, gelbgrünen Substanz und einer graublauen. Es ist möglich, dass die Farbenverschiedenheit nur von der Schichtdicke herrührt.

Etwa dasselbe Aussehen zeigte ein geglühtes Gemisch aus $CoO + MnO_2 + KF$. Es war mir bis jetzt nicht möglich, zu entscheiden, ob einheitliche oder isolierbare Produkte bei diesem Verfahren zu erhalten sind.

* * *

5. $CoO + Co_2O_3$.

Im Anschluss an die oben [S. 22] besprochenen Existenzgebiete von CoO mögen hier in aller Kürze die Ergebnisse

[1] Bull. Soc. chim. [3] 29 (1903), S. 1111 u. 1167.

einer Arbeit von S. Burgstaller[1] über die Erscheinungen bei Erhitzung von Kobaltoxyden mitgeteilt werden.

Burgstaller hat die Dampfspannung oder den Dissoziationsdruck bei erhitzten Kobaltoxyden gemessen und die Werte in einem Druck-Temperaturdiagramm zusammengestellt. Aus den erhaltenen Resultaten hat er geschlossen, dass die Reaktionen $Co_2O_3 \rightarrow Co_3O_4$ und $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ bei keiner konstanten Temperatur stattfinden, sondern dass vielmehr bei der Erhitzung feste Lösungen zwischen Co_2O_3 und Co_3O_4 bezw. Co_3O_4 und CoO entstehen. Diese Tatsache bewirkt, dass die Überführung von Co_2O_3 in Co_3O_4 erst bei etwa 515° oder 582° C. vollständig wird, trotz der schon bei etwa 370° C. eintretenden Dissoziation von Co_2O_3. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ [zwischen etwa 870° und 1008° C.].

Zu analogen Resultaten sind Hilpert und Beyer[2] bei magnetischen Messungen der Oxyde FeO und Fe_2O_3 gekommen.

* * *

6. $CoO + Bi_2O_3$.

Nach Muir und Hutchinson kristallisiert Bi_2O_3 teils rhombisch, teils regulär.[3] Die reguläre Form wurde unter ganz besonderen Bedingungen erhalten.[4] Beim Erstarren einer Bi_2O_3-Schmelze entstehen rhombische Kristalle. Bi_2O_3 schmilzt zwischen 655° und 710° C.[5] und wird bei höheren Temperaturen zum Teil verflüchtigt.

Ein Gemisch von CoO und Bi_2O_3 schmolz ziemlich leicht, und es zeigte sich dabei, dass geschmolzenes Bi_2O_3 ein vor-

[1] C.-B. **1912**: 2, S. 1525.
[2] Ber. **44** (1911), S. 1608.
[3] Abegg. **3**: **3**, S. 658.
[4] J. B. **1889**, S. 522.
[5] Carnelley und Walker. J. chem. Soc. **53** (1888), S. 86.

zügliches Lösungsmittel für CoO war. Von zwei Schmelzen, die etwa eine Stunde lang auf ca. 800° C. erhitzt wurden, wurde die eine durch Eintauchen des Tiegels in kaltes Wasser abgeschreckt, die andere wurde langsam abgekühlt. Beide waren nach dem Erstarren kristallisiert und spröde und hatten ein völlig metallisches Aussehen.

Die erste erschien sehr feinkristallinisch, die zweite bestand aus grösseren und besser ausgebildeten Kristallen. In beiden hatte sich das CoO vollständig ausgeschieden und war in der gelben, doppelbrechenden Masse von Bi_2O_3 eingebettet. In der langsam abgekühlten Schmelze waren die CoO-Kristalle gut ausgebildet in Rhombendodekaedern und Oktaedern, öfters skelettförmig an einander gereiht.

Es stellte sich also heraus, dass bei der Glühung dieses Oxydgemisches keine Mischkristalle gebildet wurden.

* * *

7. $CoO + La_2O_3$.

La_2O_3 kristallisiert nach Nordenskiöld[1] in rhombischen Prismen. Nur dieses Oxyd ist beständig; das Lanthanperoxyd zerfällt leicht unter Sauerstoffabgabe.

Gemische aus den beiden Oxyden CoO und La_2O_3 mit KCl gemengt zeigten nach der langen Erhitzung bei ca. 1300° C. die kristallisierten Komponenten unverändert nebeneinander.

Im Hinblick auf die ungleichen Kristallformen waren keine Mischkristalle zu erwarten; und eine Verbindung zwischen CoO mit La_2O_3 ist a priori nicht wahrscheinlich.

* * *

[1] J. B. 1861, S. 197.

D. Kobaltoxydul und Oxyde vom Typus $Me^{IV}O_2$.

Das Verhältnis von CoO zu SiO_2, TiO_2, ZrO_2, SnO_2, CeO_2 und ThO_2 unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen wurde von mir untersucht.

Bei den *Silikaten* und *Titanaten* wurden zuvor bekannte Beobachtungen kontrolliert; im System $CoO + SnO_2$ wurde die Natur einer zuvor dargestellten grünen Substanz untersucht und klargelegt und die fehlerhaften Resultate einiger anderen Forscher berichtigt. Mit den übrigen drei Oxyden wurden keine Reaktionsprodukte erhalten.

* * *

1. $CoO + SiO_2$.

Kieselsäureanhydrid kristallisiert in drei verschiedenen Systemen, dem hexagonalen, rhombischen und quadratischen als bezw. *Quarz* [und die Varietäten davon], *Tridymit* und *Christobalit*.

Wegen seines sauren Charakters und seines grossen Vermögens, Polysäuren oder kondensierte Säuren zu bilden, tritt das SiO_2 mit den meisten Metalloxyden in Reaktion und gibt Anlass zur Entstehung einer Unzahl salzartiger Verbindungen von verschiedenen Typen.[1] Ein näheres Eingehen auf dieses sehr ausgedehnte Gebiet würde hier zu weit führen.

Der Schmelzpunkt des natürlichen oder künstlich dargestellten kristallinischen SiO_2 scheint nach ausgeführten Bestimmungen[2] etwa bei 1750° C. zu liegen.

Das SiO_2 selbst und auch manche Silikate scheinen in einem Temperaturgebiet von geringer Kristallisationsgeschwindigkeit und geringem Spontan-Kristallisationsvermögen zu

[1] Abegg. 3: 2, S. 334 ff.

[2] G.-K. 3: 1, S. 132 u. 139.

erstarren. Eine Folge davon ist die oft eintretende Glasbildung.

Als Reaktion auf SiO_2 ist die Blaufärbung mit Kobaltnitratlösung in der Lötrohranalyse schon sehr lange bekannt. Die Erscheinung wird von Berzelius[1] wie folgt beschrieben: "Mit Kobaltsolution giebt sie [die Kieselerde] bei einem gewissen Zusatze eine schwach bläuliche Farbe, die durch einen grössern Zusatz von Kobalt schwarz oder dunkelgrau wird, wodurch sie sich von thonerdehaltigen Stoffen bestimmt unterscheidet. Giebt man ein heftiges Feuer auf eine dünne Kante von der Probe, so schmilzt diese mit dem Kobaltoxyde zu einem blauen Glase, und der Rand zunächst um das geschmolzene bleibt auch blau, aber dies Blau zieht sich in's Rothe und ist nicht schön."

Bourgeois[2] isolierte die dabei gebildete Verbindung und zeigte durch Analysen, dass sie als ein Orthosilikat von Kobalt, Co_2SiO_4, aufzufassen sei. Sie wurde von ihm durch Erhitzung von CoO, $CoCl_2$ und amorphem SiO_2 bei lebhafter Rotglut hergestellt. Nach dem Glühprozess wurde von dem überschüssigen SiO_2 durch Kochen mit KOH-Lösung und Waschen mit Wasser getrennt. Die Verbindung erschien in der Form kleiner, blauvioletter, rhombischer Prismen.

Von den meisten Metallen sind sowohl Ortho- als Metasilikate dargestellt worden, meines Wissens fehlt es aber an Versuchen, das $CoSiO_3$ zu synthetisieren.

Mit den dieser Verbindung entsprechenden Proportionen von CoO und SiO_2 [also $1\,CoO + 1\,SiO_2$] wurden daher von mir einige Erhitzungsversuche bei ca. 1100 und 1300° C. aus-

[1] Anw. d. Löthrohrs, S. 72.

[2] Compt. rend. **108** (1889), S. 1177.

geführt, und zwar teils mit, teils ohne KCl-Zusatz. Es stellte sich dabei heraus, dass die verschiedenen Temperaturen keine Rolle spielten.

a. Ohne KCl-Zusatz.

Die Masse war geschmolzen und hatte sich nach dem Erstarren stark zusammengezogen. Ihre Farbe war blauviolett, und kein freies CoO war zugegen. In einem *Pulverpräparat* glaubte ich ziemlich grosse Mengen von freiem SiO_2 nachweisen zu können, was aber nicht als ganz sichergestellt zu betrachten ist, weil zwischen der schwachen Farbe der dünnen Kristalle und etwaigem reinem Weiss schwer zu unterscheiden war. An dem *Schliffe* trat die Struktur der erstarrten Schmelze sehr gut hervor: in einem blauen Glas waren rote, rhombische, ziemlich schlecht ausgebildete Kristalle eingebettet, ein schönes Beispiel von Intersertalstruktur liefernd. Allem Anschein nach liegen die Verhältnisse so, dass das gebildete Co_2SiO_4 [die violetten Kristalle] zuerst von dem überschüssigen SiO_2 gelöst wird; beim Erstarren kristallisiert das Orthosilikat grösstenteils aus, während ein Teil von dem amorph erstarrten SiO_2 in Lösung zurückgehalten wird.

b. Mit KCl-Zusatz.

Die KCl-Beimischung, womit wie gewöhnlich ein vollständigerer Verlauf der Reaktion oder eine bessere Kristallausbildung beabsichtigt wurde, hatte, allem nach zu urteilen, fast die entgegengesetzte Einwirkung ausgeübt. Es waren keine Co_2SiO_4-Kristalle gebildet, sondern aus der völlig glasig erstarrten, blauen Masse waren vielmehr sehr schöne, rote CoO-Kristalle ausgeschieden worden.

Aus den Versuchen können zwar keine bestimmten Schlüsse

gezogen werden, es ist aber wenigstens sehr wahrscheinlich, dass ein kristallisierendes Metasilikat von Kobalt sich nach dem angewandten Verfahren nicht darstellen lässt. Das KCl erwies sich im vorliegenden Falle als Mineralisator sehr ungeeignet.

* * *

2. $CoO + TiO_2$.

TiO_2 kristallisiert als *Rutil* und *Anatas* im quadratischen System, als *Brookit* aber rhombisch. Alle drei Arten sind auch künstlich darstellbar.[1] Von den Oxydationsstufen des Titans ist nur TiO_2 glühbeständig.

Berzelius[2] beschreibt keine Lötrohrreaktion mit Kobaltlösung. Nach Plattner[3] aber nimmt TiO_2 dabei "eine gelblich grüne Farbe an, ähnlich wie Zinkoxyd, aber nicht so schön".

Gegen basische Oxyde besitzt TiO_2 ausgesprochen saure Eigenschaften und bildet eine grosse Zahl von wasserhaltigen und wasserfreien Salzen. Die erstgenannten sind eigentlich nur von Alkalimetallen dargestellt worden; die wasserfreien werden auf pyrochemischem Wege synthetisiert, durch Zusammenschmelzen von TiO_2 mit geeigneten Verbindungen der betreffenden Metalle. In dieser Weise haben verschiedene Forscher von mehreren Metallen Titanate von verschiedenem Typus dargestellt, z. B. Lévy[4] folgende Zinktitanate: $ZnO \cdot 3\,TiO_2$, $4\,ZnO \cdot 5\,TiO_2$, $ZnO \cdot TiO_2$, $3\,ZnO \cdot 2\,TiO_2$ und $2\,ZnO \cdot TiO_2$.

Hautefeuille[5] hat u. a. die Orthotitanate $[Me^{II}TiO_4]$ von

[1] Abegg. 3: 2, S. 434 und G.-K. 3: 1, S. 29 ff.
[2] Anw. d. Löthrohrs, S. 84.
[3] Probierkunst, S. 156.
[4] Compt. rend. 110 (1890), S. 1368.
[5] Ann. Chim. Phys. [4] 4 (1863), S. 129.

Mn^{II} und Fe^{II} durch Zusammenschmelzen von $MnCl_2$, TiO_2 und viel NaCl bezw. von FeF_2, TiO_2 und viel NaCl hergestellt. Die Metatitanate $[Me^{II}TiO_3]$ derselben Metalle sowie mehrerer anderen sind in ganz ähnlicher Weise mit Ausnahme des Zusatzes von NaCl von Bourgeois[1] hergestellt worden.

Auch die Darstellung und die Eigenschaften von Kobaltmetatitanat werden von ihm in folgender Weise beschrieben: Kobaltchlorür und Titandioxyd werden zusammen bei Rotglut geschmolzen. Aus der Schmelze scheiden sich dunkelviolette Rhomboeder, die mimetisch reguläre Oktaeder nachahmen, aus. Die Kristalle werden nur äusserst schwierig von chemischen Agentien angegriffen. Ohne die Analysenwerte anzuführen, behauptet er, dass ihre Zusammensetzung den vorher von ihm dargestellten und beschriebenen Metatitanaten von Mg, Mn^{II}, Fe^{II} und Ni analog sei.

Wie erwähnt, unterschieden sich die Hautefeuille'sche und Bourgeois'sche Methoden nur dadurch voneinander, dass im ersteren Falle der Schmelze NaCl in grossem Überschuss zugesetzt wurde, wobei *Ortho*titanate erhalten wurden; im zweiten aber, wo kein NaCl zugegen war, wurden *Meta*titanate gebildet.[2]

In der Absicht zu prüfen, ob es in Übereinstimmung hiermit vielleicht möglich wäre, auch das Orthotitanat von Co darzustellen, habe ich ein Gemisch von $2\,CoO + 1\,TiO_2$, teils ohne und teils mit NaCl, in Porzellanofenhitze geglüht. Die zur Analyse vorbereiteten Glühprodukte zeigten, dass sich in beiden Fällen eine sehr feinkristallisierte, dunkelgefärbte Substanz gebildet hatte. Unter dem Mikroskop bei einer Vergrösserung von 2500 erwies sie sich als sehr kleine, grüne

[1] Bull. Soc. franç. minér. **15** (1892), S. 194.

[2] Abegg. **3: 2**, S. 441.

Kriställchen, mit einer grossen Menge der gewöhnlichen roten CoO-Kristalle gemengt. In der mit Flussmittel versetzten Masse waren sie, wie vorauszusehen, viel besser ausgebildet. Der geringen Kristallgrösse wegen konnte aber der kristallographische Charakter nicht bestimmt werden. So viel wurde aber jedenfalls festgestellt, dass, wenn überhaupt eine Doppelbrechung der Kristalle vorhanden ist, diese doch sehr unbedeutend sein muss, was eigentümlich ist, da allen Titanaten eine sehr starke Doppelbrechung eignet.

Aus den Versuchen ergibt sich, dass kein Orthotitanat von Co gebildet wurde.

* * *

3. $CoO + ZrO_2$.

Es liegen eine Unzahl Mitteilungen vor betreffs der Kristallform von ZrO_2. Das gewöhnlichste System ist das quadratische. Doch sollen ausserdem noch hexagonale und rhombische Formen dargestellt worden sein.[1] ZrO_2 kann gegen starke Basen als das Anhydrid der sehr schwachen Säure $Zr(OH)_4$ angesehen werden. Es sind aber bis jetzt wasserfreie Salze nur von den Alkalimetallen und alkalischen Erden bekannt.[2]

Von Berzelius[3] wurde mit Kobaltlösung und Zirkonverbindungen keine Farbenreaktion wahrgenommen; nach Plattner[4] soll aber eine "schmutzig violette Farbe" erzeugt werden.

Das gewöhnlich von mir angewandte Glühverfahren mit KCl als Flussmittel zeigte, dass noch bei ca. 1300° C. die

[1] G.-K. 6, S. 15.
[2] Abegg. 3 : 2, S. 507.
[3] Anw. d. Löthrohrs, S. 71.
[4] Probierkunst, S. 143.

beiden Oxyde nicht mit einander in Reaktion getreten waren. Die Komponenten wurden also aus der Schmelze in reiner Form ausgeschieden.

Als Rohmaterial der Zirkoniumdarstellung dient vorwiegend das Mineral Zirkon, $ZrSiO_4$. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die von Plattner beschriebene violette Substanz von mitgerissenen Mengen SiO_2 herrührt.

* * *

4. $CoO + SnO_2$.[1]

SnO_2 kristallisiert im allgemeinen quadratisch.[2] Rhombische und hexagonale Formen sind überdies von Daubrée[3] bezw. Lévy und Bourgeois[4] beobachtet worden. — SnO_2 stellt das einzige gegen starke Erhitzung beständige Oxyd des Zinns dar. Nach Cussak[5] schmilzt es bei 1127° C. — Gegen wässerige Lösungen von Säuren und Alkalien ist das geglühte SnO_2 sehr beständig. Nach einer Angabe von Arnold[6] soll aber auch stark geglühtes SnO_2 in sehr konzentrierter HCl ein wenig löslich sein. Bei meinen analytischen Arbeiten habe ich mit den angewandten Säurekonzentrationen kein Lösen bemerken können.

SnO_2 tritt gegen basische Oxyde als Säure auf und bildet dank seinem Kondensierungsvermögen eine ganze Reihe von verschiedenen Stannaten. Wasserfreie und glühbeständige Verbindungen zwischen den Metallen und Zinnsäure scheinen aber zumeist nicht dargestellt worden zu sein. Es scheint mir, als

---

[1] Hedvall. Arkiv f. Kemi n. s. w., Bd. 5 (1914), Nr. 18.
[2] G.-K. 4: 1, S. 273.
[3] Ann. Min. 16 (1849), S. 137.
[4] Compt. rend. 94 (1882), S. 1365.
[5] C.-B. 1899, S. 799.
[6] J. B. 1879, S. 285.

ob nach der von mir angewandten Methode in dieser Hinsicht einige zuvor nicht beschriebene chemische Verbindungen dieser Art ziemlich leicht zu erhalten sein sollten.

In der Lötrohranalyse war es schon lange bekannt, dass Verwechslungen zwischen Zinn und Zink dadurch möglich waren, dass die mit Kobaltnitratlösung erzeugte grüne Farbe auch unter Vorhandensein von SnO_2 gebildet wurde. Berzelius scheint dieser Färbung, die er jedoch dem Folgenden nach gekannt haben muss, keine Bedeutung als Lötrohrreaktion zugeschrieben zu haben, denn in seiner "*Anwendung des Löthrohrs*" wird dieselbe nicht beschrieben. Nach Plattner[1] aber nehmen SnO_2-haltige Präparate bei dem gewöhnlichen Lötrohrverfahren mit Kobaltnitratlösung "eine blaugrüne Farbe an, die erst nach völliger Abkühlung richtig gesehen werden kann".

Die Verhältnisse liegen im vorliegenden Falle vollkommen ähnlich wie bei den vorher beschriebenen Lötrohrreaktionsfarben. Sie wurden von den Fachleuten als Farbstoffe angewandt, aber die Chemiker widmeten ihnen keine Aufmerksamkeit.

Die beim Glühen von CoO mit SnO_2 erzeugte grünblaue Substanz hat, mit gewissen anderen Stoffen gemischt, einmal als "*Bleu céleste*", "*Coelin*" oder "*Coeruleum*" in der Farbentechnik eine ziemlich bedeutende Rolle gespielt.

In der Litteratur kommen jedoch Angaben über diesen Körper nur in geringer Anzahl vor. Einige von diesen seien hier angeführt:

Unter dem Namen *Coeruleum* "wird von dem englischen Hause Rowney u. Comp. eine hellblaue Farbe für Oel-

[1] Probierkunst, S. 159.

und Aquarellmalerei in den Handel gebracht, welche sich im Lichte und in unreiner Luft nicht verändert. Es wird von Alkalien wenig angegriffen, von Säuren leicht gelöst.

Es besteht aus:

Zinnoxyd	49,66
Kobaltoxydul	18,66
Gyps und Kieselsäure	31,68

und ist also zinnsaures Kobaltoxydul mit Zinnoxyd und Gyps gemengt",[1] und: "*Es ist zinnsaures Kobaltoxydul [$Sn\,O_2.Co\,O$]*[2] — — — —". In Michaelis' Handbuch[3] wird Coeruleum als "Kobaltoxydul-Zinnoxyd [$Co\,O\,.\,4\,Sn\,O_2$]" beschrieben. Meines Wissens ist die Formel und der chemische Name — zinnsaures Kobaltoxydul — durch Analysen nicht bestätigt worden.

Wahrscheinlich sollte sich ein Stannat bilden, und es musste zunächst also entschieden werden, ob bei höheren Temperaturen [etwa 1100° bezw. 1300° C.] ein oder mehrere Stannate von Kobalt beständig sind, und welchen Typus sie repräsentieren. Um die obwaltenden Verhältnisse ins Klare zu bringen, wurden also folgende Massen geglüht und chemisch analysiert, bei ca. 1100° C. [B-Reihe]: B 1 und 2 B, und bei ca. 1300° C. [R-Reihe]: R 5, R 1, 2 R und 3 R. Als Flussmittel wurde Kaliumchlorid angewandt, nachdem gefunden worden war, dass es keine chemische Einwirkung ausübte.

Einige vorläufige qualitative Versuche zeigten, dass sich beim Glühen ein schwarzgrünes Produkt gebildet hatte. Von verdünnter, heisser Salzsäure wurde die grüne Substanz

---

[1] J. pr. Chem. 85 (1862), S. 319.

[2] Wagner: Chem. Techn., S. 39; Kursivierung von mir.

[3] Lehrbuch d. anorg. Chemie. IV, S. 943.

schnell zerstört, und es blieb ein grauweisser Körper [SnO_2] in wechselnden Mengen je nach der Zusammensetzung der Ursprungsmasse zurück. Wenn diese $2\,CoO + 1\,SnO_2$ [2 R, 2 B bezw.] entsprach, wurde aber alles gelöst. Wenn die Proportionen der Komponenten $1\,CoO + 1\,SnO_2$ [R 1, B 1 bezw.] waren, wurde indessen ein grosser Rest von ungelöstem weissem SnO_2 beobachtet. Es ist nicht möglich gewesen, ein Reagens ausfindig zu machen, um einen Überschuss an CoO von der grünen Substanz zu trennen. Daher konnten nur jene Massen chemisch analysiert werden, die auf $2\,CoO \geq 1\,SnO_2$ enthielten. Die übrigen sind mikroskopisch untersucht worden, und in den aus ihnen angefertigten Pulverpräparaten habe ich bei sehr starker Vergrösserung einen mit dem CoO-Gehalt stetig wachsenden Überschuss an freien Kobaltoxydulkristallen feststellen können. Schon diese Versuche machen es also wahrscheinlich, dass kein *Meta*stannat von Kobalt, sondern das *Ortho*stannat — Co_2SnO_4 — bei diesen hohen Temperaturen gebildet wird. Keine höhere Oxydationsstufe des Kobalts als die zweiwertige konnte in den Glühprodukten nachgewiesen werden.

Analytisches.

Um das Kobalt vom Zinn zu trennen, habe ich folgendes Verfahren angewandt.[1] Die vom KCl befreite Substanz wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme behandelt. Das Stannat geht dabei in Lösung, und das überschüssige SnO_2 bleibt zurück. Dieses wird abfiltriert, mit heissem Wasser gewaschen und gewogen [in den Analysentabellen als *freies* SnO_2 bezeichnet]. Die schwach salzsaure Lösung wird stark verdünnt, bis zum Kochen erhitzt und mit Natriumsulfatlösung ver-

[1] Classen: Analyt. Chem. I, S. 167.

setzt. Dabei fällt die Zinnsäure aus und ist nach etwa $^1/_2$ Stunde zu Boden gesunken. Nun wird durch ein Schleicher & Schüll-Filter [Blauband 589] gegossen, nachdem ein paarmal mit 1 %-iger Ammonsulfatlösung dekantiert und gewaschen worden ist. Danach wird das Filtrat zur Trockne eingeengt, die noch vorhandene Zinnsäure nach Auflösen und Verdünnen gefällt und zusammen mit dem ersten Filterrückstand getrocknet, geglüht und als SnO_2 gewogen. Ziemlich grosse Mengen von Co werden unvermeidlich von der Zinnsäure mitgerissen; diese werden aus dem Glührückstand mittelst Salpetersäure entfernt und mit der Kobaltlösung vereinigt. Das Kobalt wird aus dieser mit Brom und Kalilauge gefällt und als metallisches Kobalt gewogen. Diese Methode ist ziemlich zeitraubend und liefert leider keine ganz guten Werte; jedenfalls ist sie aber genauer als die übrigen von mir geprüften Methoden der Co—Sn-Trennung. Ich habe es nicht für nötig gehalten, in allen Fällen sowohl Sn als auch Co zu bestimmen, da, nachdem gefunden war, dass die Substanz nur aus SnO_2 und CoO besteht, jene Analysen, wo nur der SnO_2-Gehalt ermittelt worden ist, ebenso zuverlässig und eindeutig sind wie die vollständigen.

Glühprodukte aus der R-Reihe.

R 5.

1) 0,8832 g gaben 0,6813 g freies SnO_2, ∴
0,8832 — 0,6813 =
= 0,2019 g Stannat „ 0,1005 g $SnO_2 = 49{,}78$ %.

2) 0,8092 g „ 0,6307 g freies SnO_2,
0,1785 g Stannat „ 0,0889 g $SnO_2 = 49{,}80$ %.

3) 0,8728 g „ 0,6735 g freies SnO_2,
0,1993 g Stannat „ 0,0787 g Co, $CoO = 50{,}20$ %
Ber. f. Co_2SnO_4: $CoO = 49{,}83$ %, $SnO_2 = 50{,}17$ %.

R 1.

1) 0,3273 g gaben 0,0905 g freies SnO_2,
0,2368 g Stannat „ 0,1198 g $SnO_2 = 50{,}59$ %.

2) 0,2782 g „ 0,0685 g freies SnO_2,
0,2097 g Stannat „ 0,1054 g $SnO_2 = 50{,}26$ %
„ 0,0830 g Co, $CoO = 50{,}32$ %.

2 R.

Etwa 1,5 % überschüssiges SnO_2 wurde zu dieser Ausgangsmasse zugesetzt, um alles CoO sicher zu binden. Das vom Flussmittel befreite Produkt zeigte im Mikroskop kleine, grüne Körner mit einem geringen Überschuss an SnO_2.

1) 0,2863 g gaben 0,0046 g freies $SnO_2 = 1{,}61$ %,
2) 0,2333 g „ 0,0046 g „ $SnO_2 = 1{,}97$ %.

Hieraus erhellt, dass aus 2 R eine einheitliche Substanz erhalten wird und zwar dieselbe wie aus den anderen Massen, *Kobaltoorthostannat.*

3 R.

Diese Masse zeigte unter dem Mikroskop eine dem Überschuss an CoO entsprechende Menge freier Kobaltoxydulkristalle.

Die oben angeführten Analysen sind an den im Porzellanofen bei ca. 1300° C. erhitzten Massen angestellt worden; die folgenden beziehen sich auf diejenigen, welche im Gebläseofen bei etwa 1100° C. dargestellt wurden.

Glühprodukte aus der B-Reihe.

B 1.

0,2563 g gaben 0,0826 g freies SnO_2,
0,1737 g Stannat „ 0,0864 g $SnO_2 = 49{,}74$ %
„ 0,0688 g Co, $CoO = 50{,}35$ %
Ber. f. Co_2SnO_4: $CoO = 49{,}83$ %, $SnO_2 = 50{,}17$ %.

2 B.

Das Glühprodukt erwies sich unter dem Mikroskop als nur durch sehr geringe Mengen SnO_2 verunreinigt, die vor der Analyse in gewöhnlicher Weise entfernt wurden.

1) 0,2306 g Stannat gaben 0,1151 g $SnO_2 = 49{,}91$ %
2) 0,2400 g „ „ 0,1199 g $SnO_2 = 49{,}96$ „

Das Co wurde nicht bestimmt.

Aus Obigem geht also hervor, dass aus den verschiedensten Ausgangsmassen als Reaktionsprodukt in beiden Temperaturreihen eine chemische Verbindung — Co_2SnO_4 — gebildet wird.

Das Kobaltoorthostannat wird leicht von Säuren angegriffen [konz. H_2SO_4 löst aber selbst in der Hitze sehr langsam], von Alkalien aber viel schwerer. Es ist nicht gelungen, die Verbindung in grösseren Kristallen darzustellen. Die Kristalle sind zu klein, um kristallographisch bestimmt werden zu können. Sie sind jedenfalls nicht doppelbrechend.

Das spez. Gewicht ist in Benzol bei 18° C. bestimmt worden und beträgt 6,30. — Die reine Verbindung ist schwarzgrün und kann nach Baumanns Farbentonkarte als *Gbb. 1034*[1] charakterisiert werden. Die Farbe ist also nicht rein grün, sondern vielmehr grünblau. Wenn sie mit Weiss verdünnt wird, kommt mehr und mehr das Blaue zum Vorschein. Wir haben oben gesehen, dass dem technischen Produkt *Coeruleum* oder *Bleu céleste* grosse Mengen freier Zinnsäure und Kieselsäure beigemischt waren. Die Anwesenheit der letzteren erzeugt natürlich überdies durch die Bildung von Co_2SiO_4 einen blauen Farbenton. Die Kieselsäure liefert mit Kobaltoxydul nur ein glüh-

[1] Dieser Nuance entspricht eigentlich eine Substanz aus $1\,CoO + 1\,SnO_2$. Um die Farbe der reinen Verbindung zu erhalten, muss jener Nuance etwas mehr Schwarz beigemischt werden.

beständiges Salz — das Orthosilikat,[1] und die Verwandtschaft der beiden Elemente — Si und Sn — bedingt, wie wir gesehen haben, ein ganz ähnliches Verhalten der Zinnsäure.

Aus der Mitteilung betreffs Coeruleum in Wagner's *Chemische Technologie* geht deutlich hervor, dass der färbende Bestandteil jenes Farbstoffs als $CoSnO_3$, also als Kobalt*meta*stannat, aufgefasst wurde. Aus der vorliegenden Untersuchung erhellt, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass das Kobalt-*ortho*stannat diese Rolle spielt.

Kobaltmetastannat und seine Umwandlung bei höheren Temperaturen.

Metastannate der verschiedenen Metalle werden durch Fällung der betreffenden Metall-lösungen mit einer Lösung von K_2SnO_3 dargestellt. Nach dieser Methode hat Ditte[2] Metastannate von dem Typus $Me^{II}SnO_3$ von Ca, Ni, Co, Ag und Cu hergestellt. Er schreibt an derselben Stelle: "Les cristaux soumis à l'action de la chaleur changent de couleur, perdent leur eau et avec elle leur solubilité à froid dans les acides. Le sel anhydre qui reste est attaqué à chaud par l'acide nitrique qui enlève la base et laisse du bioxyde d'étain insoluble comme résidu."

Berzelius veröffentlichte schon 1812 in einer Abhandlung über die Oxyde des Zinnes[3] u. a. ein Verfahren zur Darstellung einiger Metallstannate. Er bediente sich einer Lösung von K_2SnO_3 als Fällungsmittel und bekam dabei [S. 302] mit Kobaltnitratlösung "*einen bläulichen Niederschlag, der durchs Abwaschen mit kochendem Wasser röthlich, getrocknet dunkel-*

[1] Bourgeois. J. B. **1889**, S. 472.
[2] Compt. rend. **96** (1883), S. 701.
[3] Schw. **6** (1812), S. 302.

braun und glasig wurde. Zu feinem Pulver gerieben war er fleischfarben; im Glühen gab er Wasser und wurde schwarz. Im Weissglühfeuer wurde er hellblau. — — —“ Wahrscheinlich hat Berzelius in dieser Weise dasselbe Stannat — $CoSnO_3 . 6H_2O$ — wie oben Ditte erhalten. Beide haben auch die Veränderungen des Salzes nach der Glühung wahrgenommen, aber nicht näher untersucht.

Nach derselben Methode wie Berzelius habe ich das Stannat von Kobalt als eine rotweisse, amorphe Fällung erhalten, deren Farbe während des Trocknens durch Fleischrot und Rubinrot in Schwarz übergeht. Die Substanz ist nach kurzem Rotglühen grün und wird noch stärker erhitzt grünblau. Unter dem Mikroskop erscheint die stark geglühte Substanz als kleine grüne Kristalle von demselben Aussehen wie die Orthostannatkristalle mit einer sehr grossen beigemengten Menge von freiem SnO_2. Diese Substanz wurde mit heissem Wasser gut gewaschen und analysiert.

0,6279 g gaben 0,5091 g freies SnO_2,
0,1188 g Stannat „ 0,0592 g $SnO_2 = 49{,}83$ %.
Ber. f. Co_2SnO_4: $CoO = 49{,}83$ %. $SnO_2 = 50{,}17$ %.

Das bei niedrigeren Temperaturen beständige *Meta*stannat geht also bei starker Erhitzung in *Ortho*stannat über. Die *hell*grünblaue Farbe rührt von den grossen Mengen von freiem, weissem SnO_2 her, und ohne Zweifel stammen auch die im oben angeführten Zitat von Ditte beobachteten, ungelöst gebliebenen Mengen von SnO_2 nicht von der nach der Glühung gebundenen Zinnsäure her, sondern vielmehr von der damals im Überschuss vorhandenen.

* * *

5. $CoO + CeO_2$.

Das CeO_2 kristallisiert nach Nordenskiöld,[1] Sterba[2] u. a. regulär als Würfel und Oktaeder; es ist das einzige glühbeständige von den Oxyden des Ce. Es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, dass CeO_2 die Rolle einer Säure wenigstens gegenüber anderen, mehr basischen Oxyden der seltenen Erden zu spielen vermag.[3] Etwaige andere Verbindungen dieser Art sind aber nicht bekannt.

Die in gewöhnlicher Weise hergestellten Gemische von CoO, CeO_2 und KCl zeigten nach dem Glühen im Porzellanofen und Auslaugen des Flussmittels die beiden kristallisierten Oxyde jedes für sich, ohne dass sie eine Einwirkung irgendwelcher Art auf einander ausgeübt hätten.

* * *

6. $CoO + ThO_2$.

Nach Nordenskiöld,[4] Troost u. Ouvrard[5] und Wyrouboff[6] soll ThO_2 regulär als Würfel und Würfeloktaeder, isomorph mit CeO_2, SrO und CaO kristallisieren. R. J. Meyer[7] scheint jedoch der Meinung zu sein, dass das ThO_2 dem quadratischen System angehöre und isomorph mit ZrO_2, TiO_2 und SnO_2 sei.

---

[1] J. pr. Chem. **85** (1862), S. 431.

[2] Compt. rend. **133** (1901), S. 221, 294; Ann. Chim. Phys. [8] **2** (1904), S. 193.

[3] Abegg. **3: 1**, S. 147.

[4] Pogg. Ann. **150** (1873), S. 219.

[5] Ann. Chim. Phys. [6] **17** (1889), S. 237.

[6] Bull. Soc. franç. minér. **28** (1905), S. 233.

[7] Abegg. **3: 2**, S. 834.

ThO_2 ist glühbeständig und spielt niemals die Rolle eines sauren Oxyds.

Die Ergebnisse der in gewöhnlicher Weise ausgeführten Glühung sind vollkommen dieselben wie beim CeO_2, also weder Salz- noch Mischkristallbildung.

* * *

E. Kobaltoxydul und Oxyde vom Typus $Me_2^VO_5$.

Die dem fünfwertigen Sättigungsstadium entsprechenden Oxyde der nahe verwandten Elemente der 5:ten Vertikalreihe des periodischen Systems: V, Nb und Ta, also V_2O_5, Nb_2O_5 und Ta_2O_5, sollen in dieser Gruppe behandelt werden. Von diesen sind nur zwei, V_2O_5 und Ta_2O_5, von mir untersucht worden; ein Reaktionsprodukt von Nb_2O_5 und CoO ist schon vorher beschrieben worden. — Aus den schon im Kap. I erwähnten Gründen sind meine unter den Gruppen E, F und G erhaltenen Ergebnisse nur als vorläufig anzusehen. Es erfordert viel Zeit und Arbeit, um auf diesem — vermutlich jedoch sehr lohnenden — Gebiete zu endgültigen Resultaten zu gelangen.

* * *

1. $CoO + V_2O_5$.

V_2O_5 kristallisiert aus seiner Schmelze in grossen, braun- bis gelbroten, rhombischen Prismen.[1] Nach Carnelley[2] liegt der Schmelzpunkt bei $658 \pm 5°$ C. Von den verschiedenen Vanadiumoxyden ist V_2O_5 das glühbeständigste.

Die dem Oxyd entsprechende Säure besitzt ein überaus grosses Kondensierungsvermögen, und es gibt also viele ver-

[1] Nordenskiöld. J. B. **1860**, S. 164.

[2] J. chem. Soc. **33** (1878), S. 273.

schiedene Typen von Vanadaten.[1] Die gewöhnlichsten der wasserfreien Salze sind:

$$3\,Me^{II}O\,.\,1\,V_2O_5,\ \textit{Ortho}\text{salz},$$
$$2\,Me^{II}O\,.\,1\,V_2O_5,\ \textit{Pyro}\ \text{„}$$
$$\text{und}\ 1\,Me^{II}O\,.\,1\,V_2O_5,\ \textit{Meta}\ \text{„}\ .^{2}$$

Von allen diesen Typen sind pyrochemisch dargestellte Verbindungen [Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit einer geeigneten Verbindung des in Frage kommenden Metalls] bekannt.

Von den beschriebenen *Ortho*vanadaten gibt es zwar ein Salz von Ni, nicht aber von Co,[3] von *Pyro*vanadaten gibt es weder ein Salz von Ni noch von Co,[4] aber von *Meta*vanadaten[5] sind seit Berzelius[6] sowohl Salze von Ni als von Co bekannt.

Von Carnot[7] werden die Verbindungen $CoO\,.\,V_2O_5$, $CoO\,.\,2\,V_2O_5$ und $2\,CoO\,.\,5\,V_2O_5$, die als schwarze Produkte beim Glühen gewisser erhaltenen Niederschläge entstehen sollen, beschrieben. Sowohl für diese Substanzen wie für das von Ditte[8] dargestellte Metavanadat von Co fehlen Bestätigungen durch Analysen, und es dürfte also unsicher sein, ob wirklich die erwähnten Verbindungen in einheitlicher Form dargestellt worden sind.

Die Versuche, die ich ausgeführt habe, sind durchaus präliminär und haben noch zu keinen bestimmten Resultaten geführt.

[1] Vgl. Radau. Ann. **251** (1889), S. 114.
[2] Vgl. Abegg. **3: 3**, S. 754—767.
[3] Abegg. **3: 3**, S. 758.
[4] „ „ S. 762.
[5] „ „ S. 766.
[6] Pogg. Ann. **22** (1831), S. 1.
[7] Compt. rend. **105** (1887), S. 120 und **109** (1889), S. 148.
[8] „ „ **104** (1887), S. 1705.

Die Oxyde wurden mit einander gemischt ohne Zusatz von KCl [weil es mit der Masse reagierte]. Folgende drei Mischungen wurden im Gebläseofen erhitzt:

$$\begin{aligned} \text{B 1:}\ & 1\,CoO + 1\,V_2O_5, \\ \text{3 B:}\ & 3\,CoO + 1\,V_2O_5 \\ \text{und 5 B:}\ & 5\,CoO + 1\,V_2O_5. \end{aligned}$$

Überdies wurde zur Vergleichung auch kristallisiertes V_2O_5 aus seiner Schmelze hergestellt. Makroskopisch zeigten sich die dabei erhaltenen Kristalle als lange, $KMnO_4$-ähnliche Prismen, die beim Zerreiben ein braunes Pulver gaben. Unter dem Mikroskop sind sie doppelbrechend und pleochroitisch zwischen Gelbbraun und Schwarzbraun.

Von den untersuchten drei Schmelzen von $CoO + V_2O_5$ war keine homogen erstarrt, was auch, der zahlreichen Verbindungsmöglichkeiten wegen, nicht zu erwarten sein konnte. Die Schliffe von B 1 zeigten neben reinem V_2O_5 ausserdem *noch eine dem kristallisierten V_2O_5 sehr ähnliche, etwas mehr ins Rote stechende Substanz,* ebenfalls prismatisch ausgebildet. Keine grünen Kristalle wurden in diesen Präparaten beobachtet.

In den Schliffen von 3 B fand sich dagegen neben der rotbraunen Substanz [derselben wie in B 1] noch eine *parallel auslöschende, grüne,* die einen deutlichen Pleochroismus zwischen fast Weiss [$\perp$ Längsachse] und klar Grün [$\parallel$ Längsachse] besass.

Das Glühprodukt aus 5 B bestand aus sehr grossen Mengen von der eben beschriebenen *grünen* Verbindung und überdies noch von dem erwähnten *rotbraunen* Körper und *freiem CoO*, letzteres in den gewöhnlichen roten Kristallen ausgebildet.

Aus Obigem erhellt, dass wenigstens *eine*, zuvor nicht beschriebene Substanz — *die grüne* — in diesen Glühpro-

dukten vorhanden ist. Über die wahrscheinliche Zusammensetzung dieses Vanadats kann aber, der Inhomogenität aller Glühprodukte wegen, nichts gesagt werden.

* * *

2. $CoO + Nb_2O_5$.

Das Nb_2O_5 verhält sich in allem Wesentlichen wie V_2O_5.[1] Seine Salze sind auch analog zusammengesetzt.[2]

Als Lötrohrreaktion auf Nb_2O_5 wird von Plattner[3] Folgendes erwähnt: Die Substanz erscheint nach dem Anfeuchten mit Kobaltnitratlösung, "*so lange sie heiss ist, grau, wird aber unter der Abkühlung schmutzig grün. Ist die Hitze zu stark, so tritt eine Sinterung ein, und die geglühete Probe erscheint nach völliger Abkühlung an der am stärksten erhitzten Stelle dunkel blaulichgrau*".

Zweifelsohne wird dabei ein Niobat gebildet. Ein solches wurde von A. Larson nebst einer Reihe von anderen Niobaten dargestellt und beschrieben:[4] Kobaltnitratlösung wurde mit Kaliumniobat gefällt, und das gefällte Kobaltniobat mit Borsäure geschmolzen. Nach dem Auskochen mit Wasser blieben dunkelblaue, parallel auslöschende Kristalle zurück, deren Analyse mit der Formel $CoO . Nb_2O_5$ übereinstimmte.

* * *

3. $CoO + Ta_2O_5$.

Ta_2O_5 wird nach anhaltendem Glühen kristallisiert. An den von Ebelmen[5] dargestellten Ta_2O_5-Kristallen wurden von

[1] Abegg. 3: 3, S. 822.
[2] „ „ S. 825.
[3] Probierkunst, S. 151.
[4] Öfvers. K. V. A. Förh. 52 (1895), S. 711 ff.
[5] J. pr. Chem. 54 (1851), S. 174.

Nordenskiöld[1] u. a. Forschern kristallographische Bestimmungen ausgeführt. Nach diesen kristallisiert Ta_2O_5 in rhombischen Prismen. Das Oxyd ist glühbeständig und gibt eine Reihe von Salzen mit verschiedenen Basen, die analog den entsprechenden Vanadaten und Niobaten zusammengesetzt sind.[2]

Berzelius hat nichts über eine etwaige Färbung von Ta_2O_5 in der Lötrohranalyse mit Kobaltnitratlösung mitgeteilt. Nach Plattner[3] aber erscheint die Substanz "nach langem Durchglühen hellgrau, nimmt aber unter der Abkühlung eine schwach rothe Farbe an, ganz ähnlich wie Talkerde. Ist sie nicht ganz frei von einem Alkali, so sintert sie und wird blaulich-schwarz". Woher die beschriebene Rotfärbung stammt, dürfte schwer zu verstehen sein.

Es sind bis jetzt keine Tantalate von Kobalt dargestellt worden.

Daher wurden von mir zwei Massen B 1 und 2 B [1 CoO + + 1 Ta_2O_5 bezw. 2 CoO + 1 Ta_2O_5] unter KCl-Zusatz hergestellt und bei etwa 1100° C. jede zweimal 3 Stunden geglüht und zwischen beiden Glühungen gut durchgemischt.

Aus B 1 wurde ein graublaues Produkt erhalten, *das sich unter dem Mikroskop als völlig einheitlich erwies.* Die Kristalle bestanden aus parallel auslöschenden Nadeln mit einem starken Pleochroismus in Blaugrün [|| Längsachse] und Violett [⊥ Längsachse]. Vermutlich sind sie einachsig, da die zweiachsigen Kristalle meistens deutlich trichroitisch sind. Aus 2 B wurden dieselben in Violett und Blaugrün pleochroitischen Nadeln beobachtet und überdies eine dem Überschuss an CoO

[1] Öfvers. K. V. A. Förh. 1860, S. 133.
[2] Abegg. 3: 3, S. 860.
[3] Probierkunst, S. 155.

[2 CoO, statt 1 CoO in B 1] entsprechende Menge von freien CoO-Kristallen. Die beschriebenen Kristalle dürften also aller Wahrscheinlichkeit nach aus $CoO \,.\, Ta_2O_5$ bestehen.

* * *

F. Kobaltoxydul und Oxyde vom Typus $Me^{VI}O_3$.

Die Oxyde MoO_3, WO_3 und UO_3 sind von mir bezüglich ihres Verhältnisses zu CoO bei hohen Temperaturen untersucht worden. Es gilt betreffs dieser Arbeit, was unter E schon angeführt worden ist.

1. $CoO + MoO_3$.

MoO_3 kristallisiert rhombisch.[1] Es schmilzt bei Rotglut und ist schon in mässiger Hitze flüchtig. Als saures Oxyd besitzt MoO_3 ein ausserordentlich grosses Vermögen, sogenannte Polysäuren zu bilden. Eine Folge hiervon ist die Existenz einer Unzahl Molybdate von verschiedenem Typus.

Die Darstellung verschiedener Molybdate auch von Kobalt ist mehrmals der Gegenstand einer chemischen Untersuchung gewesen. Als Methode zur Synthese der wasserfreien Salze wurde immer das Zusammenschmelzen von Molybdänsäure oder Molybdaten mit einer geeigneten Verbindung des in Frage kommenden Metalls, gewöhnlich einem Chlorid, angewandt.

Berzelius[2] scheint den durch Fällung erhaltenen Niederschlag gekannt zu haben. Schultze[3] konstatiert ein von ihm

[1] Nordenskiöld. Pogg. Ann. **112** (1861), S. 160.
[2] Lehrbuch d. Chemie, 3. Aufl. (1833) **IV**, S. 463.
[3] Ann. **126** (1863), S. 54.

durch Schmelzen von 1 Tl. Na_2MoO_4 + 2 Tln. $CoCl_2$ + 2 Tln. NaCl in heftiger Rotglühhitze dargestelltes $CoMoO_4$, das als kleine, schlecht ausgebildete, graugrüne, monokline Kristalle beschrieben wird. Er hat keine Analysen beigefügt. Coloriano[1] hat durch Analysen die Existenz von $CoMoO_4 . H_2O$ sichergestellt, welches sein Wasser bei einige hundert Grad abgeben soll. Er hat aber das dabei erhaltene Produkt nicht näher beschrieben. Carnot[2] behauptet das $2\,CoO . 7\,MoO_3$ dargestellt zu haben. Keine Analysen bestätigen aber seine Mitteilung.

Drei verschiedene Oxydgemische mit KCl-Zusatz[3] wurden von mir, unter sukzessiven Glühungen [jede etwa 2 Stunden] und Durchmischungen bei etwa 900° C. untersucht. Die Schmelzen wurden folgendermassen zusammengesetzt:

$$1\,CoO + 1\,MoO_3 + KCl = I$$
$$1\,CoO + 2\,MoO_3 + KCl = II$$
$$1\,CoO + 4\,MoO_3 + KCl = III.$$

Sie schmolzen alle bei der angegebenen Temperatur leicht. Das KCl wurde nach der Glühung mit Wasser ausgelaugt.

Keine von den Schmelzen hatte ein einheitliches Produkt geliefert. Freies CoO war aber niemals nachzuweisen; III enthält sicherlich einen grossen Überschuss an freier Molybdänsäure. In allen drei fanden sich gelbgrüne, doppelbrechende Prismen, welche zu isolieren mir aber noch nicht gelungen ist. Dieselben Prismen bildeten sich auch aus einer KCl-freien Schmelze.[4]

* * *

[1] Bull. Soc. chim. [2] **50** (1888), S. 455.

[2] Compt. rend. **109** (1889), S. 109.

[3] Das KCl wurde zugesetzt, um die sonst sehr grosse Verflüchtigung von MoO_3 zu vermeiden.

[4] Über einige interessante Auflösungserscheinungen dieser Produkte in Chlorwasserstoffsäure haben meine Untersuchungen noch nicht bestimmte Ergebnisse gezeitigt.

2. $CoO + WO_3$.

Das saure Oxyd des sechswertigen Wolframs verhält sich im wesentlichen dem MoO_3 völlig analog.

Anthon[1] beobachtete die Entstehung eines violetten Niederschlages beim Versetzen der Lösungen neutraler Alkaliwolframate mit löslichen Kobaltsalzen. Beim Glühen fand er, dass das gebildete $CoWO_4 . 2 H_2O$ sein Wasser verlor und grünlichblau bis blauschwarz wurde, je nachdem es schwächer oder stärker erhitzt wurde.

Schultze[2] stellte dieselbe Verbindung dar durch Zusammenschmelzen von 1 Tl. Na_2WO_4, 2 Tln. $CoCl_2$ und 2 Tln. NaCl als blaugrüne, rhombische Prismen. Auch von Zettnow[3] scheint dieselbe Substanz synthetisiert worden zu sein. Gonzalez[4] hat $3 CoO . 7 WO_3 . 25 H_2O$ dargestellt. Nach Wasserverlust beim Glühen stellt es ein bläuliches, ungeschmolzenes Pulver dar, dessen Zusammensetzung er nicht bestimmt hat. Von Lotz[5] ist aber die Existenz eines wasserfreien Bariumsalzes von der Formel $3 BaO . 7 WO_3$ behauptet worden.

Ein Gemisch von $1 WO_3 + 1 CoO$ und KCl wurde in gewöhnlicher Weise bei etwa 1000° C. im Gebläseofen geglüht. Nach dem Auswaschen von KCl erwies sich das Glühprodukt als fast völlig einheitlich und aus langgestreckten, parallel auslöschenden, blaugrünen Prismen bestehend, die also wahrscheinlich der Formel $CoWO_4$ entsprachen.

---

[1] J. pr. Chem. **9** (1836), S. 344.
[2] Ann. **126** (1863), S. 57.
[3] Pogg. Ann. **130** (1867), S. 252.
[4] J. pr. Chem. **144** (1887), S. 49.
[5] Ann. **91** (1854), S. 60.

Das spez. Gewicht betrug 8,42.

Dieselbe Substanz wurde aus KCl-freien Schmelzen mit denselben Oxydproportionen erhalten. Sie wurde leicht von heissen, konzentrierten Säuren gelöst, schwer aber von kalten und verdünnten.

* * *

3. $CoO + UO_3$.

Über den Kristallcharakter von UO_3 liegen meines Wissens keine Angaben vor.

Über die chemischen Eigenschaften sind wir besser unterrichtet, und zwar kennt man von den wasserfreien Uranaten verschiedene Typen. Die gewöhnlichsten sind $Me_2^{II}UO_4$ und $Me_2^{II}U_2O_7$. Sie werden hergestellt durch Glühen von geeigneten Uranylsalzen oder von U_3O_8 mit den Verbindungen eines anderen Metalls, meistens in Anwesenheit oxydierender Stoffe, z. B. $KClO_3$.

Einem dritten Typus entspricht das von K. A. Hofmann und Höschele[1] [aus einer $MgCl_2$-Schmelze von UO_3] dargestellte $Mg_3U_2O_9$.

Kobalturanate sind nicht bekannt.

Die Versuche, die ich daher angestellt habe, sind, wie die übrigen Untersuchungen über die Reaktionen zwischen CoO und sauren Oxyden, noch nicht zum Abschluss gebracht. Jedenfalls aber hat es sich gezeigt, dass ein Kobalturanat durch Zusammenschmelzen von CoO und U_3O_8 oder einem geeigneten Uranylsalz unter Zusatz von $KClO_4$ synthetisiert werden kann. Es entstehen in dieser Weise keine ein-

[1] Ber. 47 (1914), S. 239.

heitlichen Produkte, und es ist mir noch nicht gelungen, die Verbindung rein darzustellen, eine Aufgabe, die wahrscheinlich jedoch ziemlich leicht gelöst werden kann. Die Verbindung kristallisiert in gelbbraunen, sehr schönen, doppelbrechenden Tafeln und Prismen.

KAP. V.

Verschiedenes über einige vorläufige Versuche zur Kobaltitdarstellung bei hohen Temperaturen.

Die "*Kobaltite*" sollen von einer Säure $H_2Co^{IV}O_3$ — *der kobaltigen Säure* — herrühren. Nach Mc. Conell und Hanes[1] sollen Verbindungen dieser Säure und die Säure selbst folgendermassen dargestellt werden können:

In Wasser aufgeschwemmtes $Co(OH)_2$ wird mit H_2O_2 behandelt und danach durch Glaswolle filtriert. Die entstandene saure Flüssigkeit, die H_2CoO_3 enthalten soll, wird mit z. B. K_2CO_3 neutralisiert. Die dabei erzeugte grüne Farbe der vorher farblosen Flüssigkeit soll von aufgelöstem K_2CoO_3 herrühren.

Es gibt jedoch mehrere Forscher, die einer anderen Ansicht betreffs des Atomwertes des Kobalts in diesen grünen Lösungen sind.

Durrant[2] z. B. betrachtet sie auf Grund seiner Analysen als Derivate von Co^{III}, eine Auffassung, zu welcher auch André Job[3] durch seine analytischen Arbeiten auf diesem Gebiete gekommen ist. Copeaux,[4] der mehrere Beiträge zur Che-

[1] J. chem. Soc. **71** (1897), S. 584.
[2] C.-B. **1897: 1**, S. 359.
[3] Compt. rend. **144** (1907), S. 1044.
[4] Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), S. 508; C.-B. **1906: 1**, S. 125.

mie des dreiwertigen Kobalts geliefert hat, äussert sich aber über den Charakter der grünen Lösungen nicht mit Bestimmtheit.

Über die Existenz des Anhydrids der kobaltigen Säure — CoO_2 — sind die Forscher, die sich hiermit beschäftigt haben, ebenfalls verschiedener Meinung. Es ist einleuchtend, dass die meisten Angaben von neuen Kobaltoxyden mit einer Zusammensetzung zwischen Co_2O_3 und CoO_2[1] sich auf keine einheitlichen chemischen Verbindungen beziehen können, sondern nur auf Gemische verschiedener Oxyde. Durch die Arbeiten von Vortmann[2] ist es jedoch sehr wahrscheinlich gemacht, dass CoO_2 als ein Teil dieser Oxydgemische auftritt.

Das CoO_2 wurde nach ihm durch Fällung einer Kobaltsulfatlösung mit NaOH und Jod erhalten und wird als ziemlich unbeständig beschrieben.

Über Kobaltitsynthesen auf trockenem Wege und bei höheren Temperaturen liegt bis jetzt hauptsächlich Folgendes in der Litteratur vor:

Von Kalium wurde schon von Schwarzenberg[3] durch Schmelzen von CoO, Co_3O_4 oder $CoCO_3$ mit KOH ein *Kaliumkobaltit* erhalten, das aber nach den späteren Untersuchungen von Bellucci und Dominici[4] nicht einheitlich sein konnte. Nach den letztgenannten Forschern entsteht bei dem Verfahren von Schwarzenberg unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmassregeln vielmehr ein *Kaliumkobaltokobaltit:* $K_2O \,.\, CoO \,.\, 3\,CoO_2$ oder $K_2Co_4O_8$ als dünne, stahlgraue Blätter.

Als Kobaltite von II-wertigem Kobalt können überdies gewisse Oxydationsstufen von Kobalt angesehen werden.[5]

[1] G.-K. **5: 1**, S. 222 ff.
[2] Ber. **24** (1891), S. 2744.
[3] Ann. **97** (1856), S. 211.
[4] C.-B. **1907: 1**, S. 1530.
[5] Vgl. Hofmann und Hiendlmaier. Ber. **39** (1906), S. 3186.

Von *Ca, Sr, Ba* und *Mg* sollen nach den Arbeiten von Rousseau und Dufau einige Kobaltite dargestellt worden sein. Ich gehe im Folgenden ein wenig näher auf diese Untersuchungen ein.

Rousseau[1] erhielt durch Zusammenschmelzen von kristallisiertem Chlor- oder Brombaryum mit BaO, unter Eintragen von Co_2O_3 in geeigneten Quantitäten in die rotglühende Schmelze, eine salzartige Verbindung $BaO.2CoO_2$ als hexagonale, schwarze Blättchen.

Bei höherer Temperatur wurde hauptsächlich "das neutrale Salz" $BaO.CoO_2$ gebildet.

Er fasst hier das Co_2O_3 als $Co^{II}O.Co^{IV}O_2$ — also als ein Kobaltokobaltit — auf und meint, dass das CoO bei den angewandten Temperaturen durch die stärkere Base BaO ersetzt wird. Bei Temperaturen $> 1100°$ C. soll nach ihm auch das neutrale Baryumkobaltit zerfallen. Die Analysen stimmen ziemlich gut mit den berechneten Werten überein.

Dufau[2] hat später mit Hilfe der Hitze des elektrischen Lichtbogens eine Reihe von *Chromiten, Ferriten, Manganiten, Kobaltiten* und *Nickeliten* hergestellt und zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass die Erhitzung von Co_2O_3 in der Luft bei hohen Temperaturen in Anwesenheit von basischen Oxyden zur Bildung von CoO_2 führt, das sich mit den betreffenden Oxyden zu Kobaltiten vereinigt.[3]

In dieser Weise behauptet Dufau, durch Erhitzung im Moissanofen von 75 g MgO und 150 g Co_2O_3 mit einem Strom von 300 Amp. und 70 Volt während 10 Minuten, ein Magnesiumkobaltit $MgO.CoO_2$ dargestellt zu haben. Ziemlich gute

[1] Compt. rend. **109** (1889), S. 64.

[2] Eine Zusammenstellung seiner Arbeiten findet sich in Ann. Chim. Phys. [7] **12** (1897), S. 257 ff.

[3] Ann. Chim. Phys. [7] **12** (1897), S. 279.

Analysen von Co und Mg sind beigefügt,[1] aber es ist auffällig, dass weder in diesen Versuchen noch in denen von Rousseau Peroxydsauerstoffbestimmungen ausgeführt worden sind.

Das Glühprodukt wurde durch langes Auslaugen mit einer schwach essigsauren Lösung einheitlich erhalten. In dieser Weise erhielt er ein kristallisiertes Produkt vom spez. Gewicht 5,06, das unter dem Mikroskop aus metallglänzenden Fragmenten und durchsichtigen, granatroten Lamellen bestand. Die Substanz soll gegen Hitze beständig sein, wird aber von chemischen Agentien ziemlich leicht angegriffen; [HCl entwikkelt Chlor]. Die Kristallform wird nicht angegeben.

Ähnliche Versuche von Dufau zur Darstellung der Kobaltite von *Ca*, *Sr* und *Ba* sind misslungen,[2] was aber nicht verwundern kann, nachdem Rousseau erwähnt hat, dass sich das Existenzgebiet wenigstens des Baryumkobaltits nicht über 1100° C. hinaus erstreckt. Mit CaO erhielt Dufau aus der Schmelze ein schwach bläuliches, ins Schwarze ziehendes, fein kristallinisches Produkt. Mit SrO und BaO wurden nur braune und graue bezw. amorphe Substanzen gebildet.

Etwa so viel war bis jetzt über die Kobaltitsynthese veröffentlicht worden. Das Gebiet ist also fast unbearbeitet, und die Resultate, die erhalten worden sind, sind alle der Art, dass ihre Richtigkeit noch nicht als völlig gesichert zu betrachten ist. Ist es überhaupt möglich, nach den von Rousseau und Dufau angewandten Methoden die Kobaltite darzustellen, so bleibt viel Arbeit auf diesem Felde übrig; jedenfalls würde eine kritische Untersuchung der genannten Ergebnisse unzweifelhaft von grossem Werte sein.

---

[1] Ann. Chim. Phys. [7] 12 (1897), S. 280.

[2] „ „ „ „ „ S. 280—281.

Aus diesen Gründen wurden von mir einige Versuche vorgenommen, die ich leider noch nicht habe zu Ende führen können. Sie stehen teilweise in engster Beziehung zu den *MgO-, CaO-, SrO-* und *BaO*-Systemen in Kap. IV.

* * *

Erhitzungen im Gebläseofen.

1. *$1MgO+1Co_2O_3+KCl$, ca. 1000° C.*

Die gut durchgemischte Masse wurde während $^1/_2$ Stunde im Gebläseofen geglüht, wonach das KCl mit einer 50 %-igen Alkohollösung in Wasser ausgelaugt wurde.

An der so bereiteten Substanz *ergab die Prüfung auf Peroxydsauerstoff negatives Resultat.* Unter dem Mikroskop zeigten sich dieselben regulären, roten Kristalle wie im System *$CoO+MgO$,*[1] ohne dass ein Überschuss der Komponenten zu bemerken war.

Das spez. Gewicht zeigte völlig denselben Wert wie die gleich zusammengesetzten Mischkristalle aus 2 B, 5,52.

---

2. *$1MgO+1Co_2O_3+KCl+O_2$, ca. 1000° C.*

Die Masse wurde $^3/_4$ Stunde geglüht, und während des ganzen Prozesses wurde Sauerstoff in den Tiegel eingeleitet.

Das Reaktionsprodukt zeigte das gewöhnliche Aussehen und *enthielt keinen Peroxydsauerstoff.*

---

3. *$2MgO+1Co_2O_3+O_2$. Kein KCl, ca. 1000° C.*

Diese Masse wurde in ganz derselben Weise wie die vorige behandelt. Die Glühung dauerte aber nur 20 Minuten.

[1] Vgl. S. 38.

Das Glühprodukt war natürlich [weil kein Flussmittel zugegen war] nicht homogen enthielt aber *nur Spuren von Peroxydsauerstoff* [kein deckendes Flussmittellager].

4. $2MgO+1Co_2O_3+KClO_4$, *ca. 1100° C.*

Die Masse wurde ½ Stunde geglüht und war nach der Abkühlung und Entfernen des Flussmittels homogen und *frei von Peroxydsauerstoff.*

5. $2MgCl_2+1Co_2O_3$, *ca. 1000° C.*

Wurde während 5 ½ Stunden erhitzt. Das ausgewaschene Glühprodukt war homogen und bestand aus den gewöhnlichen Mischkristallen, die sich nur in etwas grösserer Form ausgeschieden hatten. *Kein Peroxydsauerstoff war zugegen.*

* * *

Erhitzungen im Lichtbogenofen.

1. $MgO+Co_2O_3$.

Dieselben Proportionen wie in dem Versuche von Dufau, 7,5 g MgO und 15 g Co_2O_3, wurden in einem Magnesiatiegel 3—4 Minuten mittelst eines Stromes von 200 Amp. und 60 Volt erhitzt.

Das Mikroskoppräparat zeigte grosse *reguläre Kristalle von der gewöhnlichen*[1] *Farbe, die keinen Peroxydsauerstoff enthielten.*

Die Angaben von Dufau habe ich also nicht bestätigen können, sondern bei den von mir ausgeführten Versuchen *wur-*

[1] Vgl. System $CoO+MgO$, Kap. IV, S, 38.

den die gewöhnlichen vorher von mir beschriebenen MgO—CoO-Mischkristalle erhalten.

2. $CaO + Co_2O_3$.

Mit einem Strom von 2—300 Amp. und 60 Volt wurde die Masse 10 Minuten erhitzt.

Das Glühprodukt war teilweise an der Oberfläche bläulich gefärbt.

Das Präparat zeigte rote CoO-Kristalle, weisse CaO-Kristalle und äusserst selten kleine, blaue Partikeln. [Die Blaufärbung der Masse wurde auch von Dufau, vgl. S. 162, beobachtet.] Auch in den Präparaten im System $CaO + CoO$[1] wurden einige derartige Körner bemerkt. *Kein Peroxydsauerstoff war zugegen.*

Eine Mischkristallbildung war also zwischen CaO und CoO auch bei diesen hohen Temperaturen nicht zu finden und auch keine Kobaltitbildung. [Vielleicht entsprechen jedoch die blauen Körner einem in äusserst geringer Menge entstandenen Kalziumkobaltit.]

3. $SrO + Co_2O_3$.

Unter denselben Bedingungen wie bei 2. konnte in diesem System festgestellt werden, dass keine Mischkristallbildung eingetreten war. Das Präparat zeigte nur zwei Arten von Kristallen, CoO und SrO, nebst einer schwarzen undurchsichtigen Masse, deren Natur nicht bestimmt werden konnte. Das Glühprodukt *enthielt beträchtliche Mengen von Peroxydsauerstoff.*

[1] A. a. O. S. 46.

4. $BaO_2 + Co_2O_3$.

Während die vorher beschriebenen Massen in der angewandten äusserst starken Hitze nur gesintert waren, war dieses Oxydgemisch geschmolzen.

Das Mikroskoppräparat zeigte CoO- und BaO-Kristalle und überdies noch grosse, braunrote, doppelbrechende Kristallaggregate, die ich bis jetzt nicht habe isolieren können. Grosse Mengen von Peroxydsauerstoff waren zugegen.

* * *

Aus diesen Versuchen erhellt also, dass weder bei 1100° C. noch in der Lichtbogenhitze unter den vorhandenen Bedingungen ein *Magnesiumkobaltit* gebildet wurde. Die Wahrscheinlichkeit einer Entstehung der *Kobaltite* von *Ca*, *Sr* und *Ba* scheint aber etwas grösser zu sein.

Zusammenfassung.

In den *ersten zwei Kapiteln* sind die Anregung und der Zweck der Arbeit, sowie ferner die Methoden, deren ich mich bei der Ausführung der Untersuchung bedient habe, besprochen worden. — Es wurde dabei dargelegt, wie ich von dem ersten Ziel des Arbeitsplans — der chemischen Charakterisierung einiger aus der Lötrohranalyse als Reaktionen bekannten Farbstoffe — auf das bis jetzt fast gänzlich unbearbeitete Gebiet — Bildung von isomorphen Mischkristallen oder festen Lösungen zwischen Metalloxyden — geführt wurde.

Kap. III enthält eine Zusammenstellung einiger für das Folgende interessanten Eigenschaften des Kobaltoxyduls, wie sie, teils von verschiedenen anderen Verfassern, teils von mir, festgestellt wurden. Dabei wurde u. a. die von Lachaud und Lepierre vermutete Dimorphie des kristallisierten Kobaltoxyduls bestätigt.

Von dem in Kap. I in Aussicht genommenen grossen Arbeitsfeld wurde jener Teil, der sich auf die pyrochemischen Reaktionen zwischen CoO und folgenden Oxyden: Cu_2O, Ag_2O, CuO, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, CdO, PbO, MnO, NiO, Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3, Bi_2O_3, La_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2,

SnO_2, CeO_2, ThO_2, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, MoO_3, WO_3 und UO_3 bezieht von mir als Gegenstand meiner Untersuchung ausgewählt. Die Resultate finden sich in *Kap. IV* zusammengestellt. — Je nach der Art der verschiedenen Glühprodukte können die Resultate folgendermassen gruppiert werden:

I. Es wurden Mischkristalle zwischen CoO und dem betreffenden zweiten Oxyd gebildet.

II. Es wurden Verbindungen von CoO und dem betreffenden zweiten Oxyd gebildet.

III. Es wurden weder Mischkristalle noch Verbindungen von CoO und dem betreffenden zweiten Oxyd gebildet.

Dem Reaktionstypus **I** entsprachen folgende Oxyde: *MgO*, *ZnO*, *MnO* und *NiO*, dem Typus **II**: Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3?, Mn_2O_3?, SiO_2, TiO_2, SnO_2, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, MoO_3, WO_3 und UO_3, und dem Typus **III**: Cu_2O, Ag_2O, *CuO*, *BeO*, *CaO*, *SrO*, *BaO*, *CdO*, *PbO*, Bi_2O_3, La_2O_3, ZrO_2, CeO_2 und ThO_2.

I. Bei den Systemen $CoO + MgO$, $CoO + MnO$ und $CoO + NiO$ wurde ein ganz sichergestelltes Mischbarkeitsgebiet für die beiden Oxyde beobachtet. Aus mehreren Gründen wurde indessen angenommen, dass dieses Gebiet sich noch über die Grenzen der exakten Bestimmungen hinaus erstreckte und zwar nach beiden Seiten bis zu den reinen Oxyden, also von 0 bis 100 % des einen Oxyds.

Im $CoO + ZnO$-System gestalteten sich die Verhältnisse ein wenig anders, weil es hier nicht ganz einwandfrei entschieden werden konnte, ob eine begrenzte, isodimorphe Mischbarkeit zwischen *Kobaltoxydul* und *ZnO*, oder ob eine lückenlose isomorphe zwischen einem noch nicht isolierten

Kobaltozinkat und *ZnO* bestände. Viele Gründe sprechen unleugbar zugunsten der letzteren Auffassung.

Die Oxyde *MgO*, *MnO* und *NiO*, die mit CoO isomorphe Mischkristalle bilden können, kristallisieren alle in derselben Weise wie CoO, also als reguläre Oktaeder und Würfeloktaeder. Die entsprechenden Elemente gehören alle nach Arzruni und Bruni derselben Isomorphiereihe an.[1] Hierher gehören aber auch *Be*, *Cd* und *Cu*, von denen die beiden letzteren reguläre, als Oktaeder und Würfeloktaeder kristallisierende Oxyde besitzen [CdO und CuO]. Die Elemente *Ca*, *Sr*, *Ba* und *Pb* werden ebenfalls von Bruni in derselben Isomorphiereihe aufgeführt, aber sie bilden eine Gruppe für sich. Die Oxyde der ersten drei Grundstoffe kristallisieren zwar regulär, aber in anderen Ausbildungsformen als in den oben erwähnten.

Die Oxyde, die ohne Salzbildung Mischkristalle mit CoO gaben, gehörten also alle demselben Oxydtypus $Me^{II}O$, demselben Kristallsystem und derselben Kristallform an. Weitere Gesetzmässigkeiten liessen sich bis jetzt nicht aufstellen. Die Frage, warum die übrigen, regulären, ziemlich nahe verwandten Oxyde — also insbesondere *Kadmiumoxyd* — keine Mischkristalle mit CoO gaben, kann, ähnlich wie viele andere Fragen dieser Art betreffs der isomorphen Mischkristallbildung im allgemeinen, bis auf weiteres keine befriedigende Antwort erhalten. — Tammann[2] ist durch seine reichen Erfahrungen zu der Auffassung gekommen, dass es, wenigstens bei der Entstehung von Mischkristallen aus Schmelzen bei hohen Temperaturen, andere und manchmal wichtigere mitbestimmende Faktoren gibt als die chemische Ähnlichkeit und die Gleichheit der kristallographischen Konstanten, z. B. die Kristalli-

[1] Feste Lösungen, S. 33.

[2] Z. anorg. Chem. 53 (1907), S. 456.

sationstemperatur. Zweifelsohne spielt überdies bei meinen Versuchen, wo die Reaktionsprodukte oft aus nur festen Phasen gebildet wurden, auch das Diffusionsvermögen eine sehr grosse Rolle.

II. Die Reaktionen dieses Typus ergaben nach meiner Methode Verbindungen, die teils zuvor mehr oder weniger genau beschrieben und nach anderen Methoden hergestellt worden sind, teils aber bis jetzt unbekannt oder unrichtig aufgefasst waren. Hierher gehören also die Verbindungen von CoO mit: Cr_2O_3, Mn_2O_3?, SiO_2, TiO_2, Nb_2O_5, MoO_3 und WO_3, bezw. mit: Al_2O_3, Fe_2O_3?, SnO_2, V_2O_5, Ta_2O_5 und UO_3.

In Kap. V wurden schliesslich einige Versuche zusammengestellt, die die Herstellung von Kobaltiten nach pyrochemischen Methoden bezweckten. Es ergab sich dabei, dass wenigstens das *Magnesiumkobaltit,* sowohl nach einigen von mir direkt angewandten Methoden wie nach den von Dufau angegebenen und von mir nachgeprüften, nicht gelang. Ohne bestimmte Resultate blieben die Versuche betreffs der Herstellung von *Ca-, Sr-* und *Ba*-Kobaltiten.